

ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

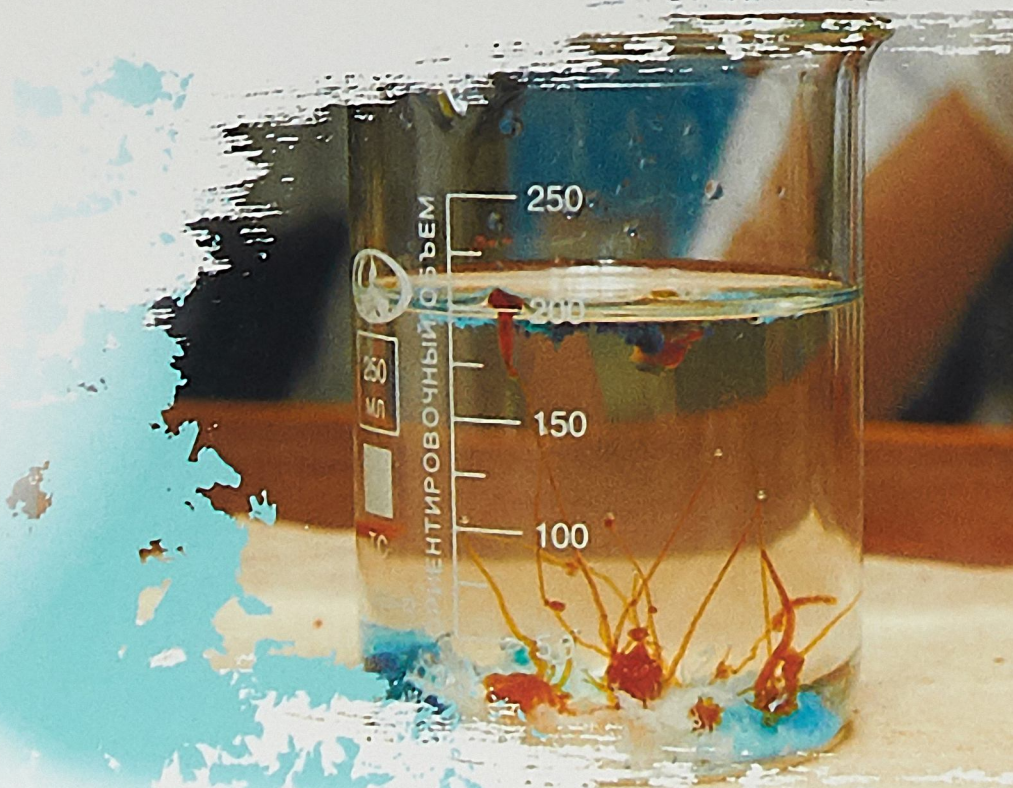
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

В. А. Дерябин, Е. П. Фарафонтова

Уральский
федеральный
университет



УМО СПО рекомендует



Юрайт
издательство
biblio-online.ru

В. А. Дерябин, Е. П. Фарафонтова

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ для СПО

*Рекомендовано Учебно–методическим отделом среднего
профессионального образования в качестве учебного
пособия для студентов образовательных учреждений среднего
профессионального образования*

**Книга доступна в электронной библиотечной системе
biblio-online.ru**

Москва ■ Юрайт ■ 2017
Екатеринбург ■ Издательство Уральского университета

УДК 544.77(075.32)

ББК 24.6я723

Д36

Авторы:

Дерябин Владимир Андреевич — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина;

Фарафонтова Елена Павловна — доцент, кандидат технических наук, доцент Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина.

Рецензенты:

Кулик Н. П. — кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук;

Амдур А. М. — доктор технических наук, заведующий кафедрой, профессор Уральского государственного горного университета.

Дерябин, В. А.

Д36

Физическая химия дисперсных систем : учеб. пособие для СПО / В. А. Дерябин, Е. П. Фарафонтова ; под науч. ред. Е. А. Кулешова. — М. : Издательство Юрайт, 2017 ; Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та. — 86 с. — (Серия : Профессиональное образование).

ISBN 978-5-534-05387-6 (Издательство Юрайт)

ISBN 978-5-7996-1450-8 (Изд-во Урал. ун-та)

В пособии обсуждаются свойства дисперсных систем, термодинамические и кинетические факторы стабилизации дисперсного состояния, кинетика коагуляции коллоидов, межфазное разделение в стеклах, основы термодинамики необратимых процессов.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования и профессиональным требованиям.

Для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования, обучающихся по естественнонаучным специальностям.

УДК 544.77(075.32)

ББК 24.6я723



Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».

ISBN 978-5-534-05387-6

(Издательство Юрайт)

ISBN 978-5-7996-1450-8

(Изд-во Урал. ун-та)

© Дерябин В. А., Фарафонтова Е. П., 2015

© Уральский федеральный университет, 2015

© ООО «Издательство Юрайт», 2017

Введение

Дисперсные материалы широко используются в различных силикатных технологиях, а также при производстве строительных материалов. В дисперсном состоянии вещество обладает повышенной активностью, что позволяет ускорять протекание технологических процессов, более полно реализовывать термодинамически оправданные химические взаимодействия и превращения. В измельченном состоянии в веществе возрастает доля некомпенсированных силовых межатомных связей. В результате обнаруживается способность диспергированного вещества к таким реакциям, протекание которых в компактном состоянии практически незаметно или исключено.

С другой стороны, высокоразвитая поверхность диспергированных материалов делает их неустойчивыми. Реакционная способность со временем снижается: площадь открытой свободной поверхности дисперсной системы уменьшается, частицы взвесей самопроизвольно укрупняются. Специалисту производства необходимо знать отмеченные выше особенности дисперсных систем, уметь использовать преимущества диспергированных материалов, грамотно управлять технологическими процессами с их участием.

В результате изучения материалов пособия студент должен освоить:

необходимые знания

- основы теории фундаментальных разделов;
- современные методы для разработки технологических решений в области физической химии;

необходимые умения

- определять, сравнивать и анализировать основные физико-химические характеристики химических веществ, используя табличные данные;
- выбирать основные и вспомогательные материалы и способы реализации основных физико-химических технологических процессов;

трудовые действия

- владение навыками химического эксперимента;
- навыками работы на современной аппаратуре, используемой в физико-химическом эксперименте.

1. Предмет физической химии и ее значение

Химические реакции всегда связаны с разнообразными физическими процессами: теплопередачей, поглощением или излучением электромагнитных волн, электрическими явлениями и другими. Так, смесь веществ, в которой протекает какая-либо химическая реакция, выделяет энергию во внешнюю среду в форме теплоты или поглощает ее извне. При повышении температуры вещества увеличивается интенсивность колебательных движений внутри молекул и связь между атомами в молекулах ослабляется. После перехода известной критической границы происходит диссоциация молекулы или ее взаимодействие с другими молекулами при столкновении, то есть химический процесс. Можно привести множество аналогичных примеров. Во всех случаях имеет место тесная связь физических и химических явлений, их взаимодействие.

Взаимосвязь физических и химических явлений изучает физическая химия. Используя теоретические и экспериментальные методы физики и химии, а также свои собственные методы, физическая химия занимается многосторонними исследованиями химических реакций и соответствующих им физических процессов. Физическая химия как пограничная наука охватывает изучаемые ею явления с нескольких сторон. Она учитывает диалектический характер взаимодействия атомов и молекул и таким путем познает сложные и взаимосвязанные явления материального мира.

Физическая химия уделяет главное внимание исследованию законов протекания химических процессов во времени и законов химического равновесия. Основная задача физической химии — предсказание временного хода химического процесса и состояния равновесия в различных условиях на основании данных о строении и свойствах

молекул веществ, составляющих изучаемую систему. Знание условий протекания химической реакции приводит к возможности управлять химическим процессом. Надо обеспечивать наиболее быстрое и полное протекание интересующих технологов реакций в нужном направлении и при условиях, наиболее приемлемых для заводских масштабов. Поэтому физико-химические исследования технологических процессов имеют важное значение на любом этапе силикатных технологий, начиная с процессов подготовки шихты и заканчивая получением материалов и изделий с наперед заданными свойствами.

1.1. Основные этапы в развитии физической химии

Термин «физическая химия» и определение этой науки впервые были даны М. В. Ломоносовым, который в 1752–1754 гг. читал студентам Академии наук курс «Введение в истинную физическую химию». Ломоносов дал следующее определение физической химии: «Физическая химия есть наука, объясняющая на основании положений и опытов физики то, что происходит в смешанных телах при химических операциях». Это определение близко к современному. Ломоносову принадлежит открытие закона постоянства веса при химических реакциях. Он сформулировал закон соотношения форм движения материи, создал стройную и ясно изложенную кинетическую теорию строения материи и объяснил теплоту как проявление движения молекул.

Экспериментальное изучение теплот химических реакций было начато Лавуазье и Лапласом (1779–1784 гг.) и в дальнейшем привело к установлению основного закона термодинамики — закона постоянства сумм теплот (Г. И. Гесс, 1840 г.).

Для развития физической химии огромное значение имело открытие двух законов термодинамики в середине XIX в. (Карно, Майер, Гельмгольц, Джоуль, Клаузиус, В. Томсон). Количество разнообразных исследований, лежащих в области, пограничной между физикой и химией, постоянно возрастало и во второй половине XIX века. Было развито термодинамическое учение о химическом равновесии (Гульдберг и Вааге, Гиббс). Исследования Вильгельми положили начало изучению скоростей химических реакций, изучались условия

равновесия растворов с паром (Д. П. Коновалов) и развилась теория растворов (Д. И. Менделеев).

Профессор Харьковского университета Бекетов с 1865 года читал лекции по физикохимии. Признание физической химии как самостоятельной науки выразилось в учреждении в 1887 году в Лейпцигском университете (Германия) первой кафедры физической химии во главе с Оствальдом. Здесь же был основан первый научный журнал по физической химии. К концу XIX в. определились 3 основные раздела физической химии — химическая термодинамика, химическая кинетика и электрохимия.

Вся совокупность экспериментальных данных и теоретических методов физической химии используется для достижения одной цели — выяснения зависимости направления, скорости и пределов протекания химических превращений от внешних условий и от строения молекул — участников химической реакции.

1.2. Методы физической химии

Термодинамический метод рассматривает равновесие систем и направление процессов в системах, не находящихся в равновесии.

Особенности:

а) подобно геометрии, термодинамика основана на нескольких постулатах — трех законах термодинамики;

б) термодинамика позволяет определять направление процессов без глубокого знания строения веществ, используя только сведения о тепловых эффектах реакций и теплостемкостях реагентов.

Молекулярно-кинетический метод — по рассмотрению кинетики реакций кинетика делится на две части: формальную кинетику и молекулярную. Молекулярная кинетика привлекает к анализу и статистический расчет макроскопических свойств на основании сведений о свойствах атомов и молекул.

Квантово-механический метод лежит в основе учения о строении и свойствах отдельных молекул и атомов и взаимодействии их между собой. Сведения, относящиеся к свойствам отдельных молекул, являются главным образом с помощью экспериментальных оптических методов.

2. Классификация дисперсных систем

Рассмотрим основные понятия. Вещество, находящееся в состоянии сильного измельчения (высокой степени дисперсности), называется дисперсной фазой. Среда, в которой размещено раздробленное вещество, называется дисперсионной средой. Имеется несколько способов классификации дисперсных систем.

2.1. Классификация по степени дисперсности

Системы, в которых дисперсная фаза имеет частицы с размером $r > 10^{-5}$ см, называются грубыми дисперсиями. Если $10^{-7} \leq r \leq 10^{-5}$ см, система называется коллоидным раствором, или коллоидной дисперсией. При $r < 10^{-7}$ см имеем молекулярную дисперсию или истинный раствор.

Понятие «коллоид» было введено английским ученым Томасом Грэмом в 1861 г. Он изучал поведение растворов клея в воде и обнаружил, что через пергамент молекулы воды проходят, а молекулы клея — нет. Пергамент оказался избирательно проницаемой или полупроницаемой перегородкой. Разделение молекул называется диализом. Клей по-гречески $\kappa\alpha\lambda\alpha$, отсюда и название — коллоиды. Грэм предложил использовать величину скорости диффузии молекул через пергаментную перегородку в качестве критерия деления всех веществ на кристаллоиды и коллоиды. Он считал, что если вещества быстро диффундируют и способны кристаллизироваться — это кристаллоиды. Если они не диффундируют и не кристаллизуются — это коллоиды. Последний термин широко используется в современной науке, в то время как понятие «кристаллоиды» имеет ограниченное применение.

Введенные выше понятия достаточно условны, так как многие молекулы полимеров состоят из миллионов атомов и имеют размер $r \gg 10^{-5}$ см. По химической природе их надо относить к истинным растворам, но по размерам частиц они включаются в коллоиды. Тем не менее, в целом рассмотренная классификация при анализе силикатных технологий оказывается приемлемой.

2.2. Классификация по агрегатному состоянию

Дисперсные системы весьма разнообразны. Обычно это свободно распределенные или сгруппированные изомерные частицы одной фазы в объеме другой фазы. Неизменным является наличие видимой границы раздела между ними. К дисперсным относят также системы, в которых диспергированное вещество представлено локальными двухмерными пленками (пластинками) или одномерными волокнами (кристаллами) достаточно малой толщины.

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Название (или примеры)
Твердое	Жидкость	Суспензии или золы
Жидкое	Жидкость	Эмульсии
Газ	Жидкость	Газовые эмульсии или пены
Твердое	Твердое	Рубиновые стекла (золото в стекле)
Жидкое	Твердое	Опал
Газ	Твердое	Пемза
Твердое	Газ	Дым, пыль
Жидкое	Газ	Туман

Газовой эмульсией обычно называют дисперсную систему из газа и жидкости, в которой концентрация газовых частиц невелика. Пена — высокодисперсная система из газа и жидкости, содержание газа примерно 90 %. Пена имеет ячеистую структуру (рис. 2.1).

Все дисперсные системы термодинамически неустойчивы, так как имеют высокоразвитую поверхность. Как следствие, такие системы характеризуются высокими значениями свободных поверхностных энергий Гиббса G_ω и Гельмгольца F_ω .

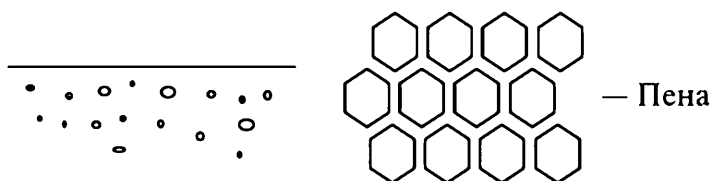


Рис. 2.1. Примеры газовых эмульсий

В силикатной промышленности встречаются почти все перечисленные выше дисперсные системы. Твердое в жидком — это кристаллические включения в силикатных расплавах. Эмульсии образуются после фазового разделения (ликвации) силикатного расплава.

Если дисперсная система содержит одновременно и жидкие, и твердые частицы, то происходит их самопроизвольное объединение, или соединение.

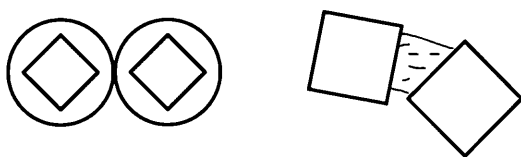


Рис. 2.2. Соединение жидких и твердых частиц

Продукты горения различных топлив представляют собой дисперсию «твердое в газе». Дымовые газы причиняют очень большой вред, загрязняя воздух. Твердые частицы в воздухе постепенно оседают, покрывая землю. Они содержат такие агрессивные элементы, как сера S, фосфор P, мышьяк As, и засоряют регенераторы печей.

Туманы — спекают огнеупорные кирпичи тепловых агрегатов, при ремонте огнеупорной кладки кирпичи ломаются.

Многие из высокодисперсных систем укрупняются настолько медленно, что этот процесс не удастся обнаружить. Так, суспензия из частиц золота в воде, приготовленная более двух веков назад Фарадеем, хранится в Англии в королевском музее и практически не имеет осадка. Причина устойчивости кроется в кинетических факторах — броуновское движение расталкивает мельчайшие частицы и не дает им соединяться. Кроме того, существуют двойные электрические слои, также стабилизирующие суспензию.

Если не касаться электрических свойств, то многие закономерности поведения дисперсных систем можно объяснить поверхностными свойствами фаз и их зависимостями от различных факторов.

3. Свободная энергия единицы поверхности и поверхностное натяжение

3.1. Поверхностные свойства веществ

Если взять частицу внутри жидкости и, рассматривая ее как точку, провести сферу радиуса действия межчастичных сил, то за промежуток времени, больший по сравнению с периодом собственных колебаний, на частицу будут действовать силы, одинаковые во всех направлениях.

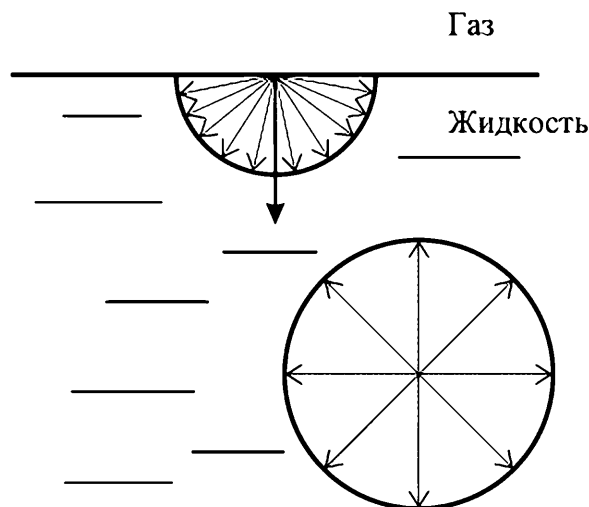


Рис. 3.1. Силовые поля атомов в объеме и в поверхности жидкости

Следовательно, силовое поле атомов или молекул в объеме жидкости симметрично. Частицы в глубине и на поверхности имеют разные силовые поля. На поверхности жидкости частица будет испытывать

преимущественное притяжение со стороны жидкой фазы. Если вторая фаза — пар или газ, то силами взаимодействия со стороны другой фазы можно пренебречь. Если вторая фаза — жидкость, то равнодействующая будет другая.

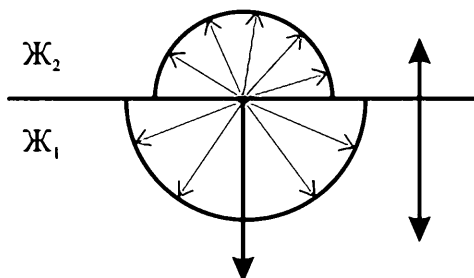


Рис. 3.2. Силовое поле атома на границе двух жидкостей

В общем случае межчастичные силы на межфазной границе несимметричны. Наличие такой асимметрии силового поля приводит к тому, что появляется равнодействующая, направленная перпендикулярно поверхности. Под действием этой силы поля частица втягивается вглубь жидкости. Если частицы уподобить шарикам, то перемещение подвижных частиц жидкости можно проиллюстрировать следующим рис. 3.3:

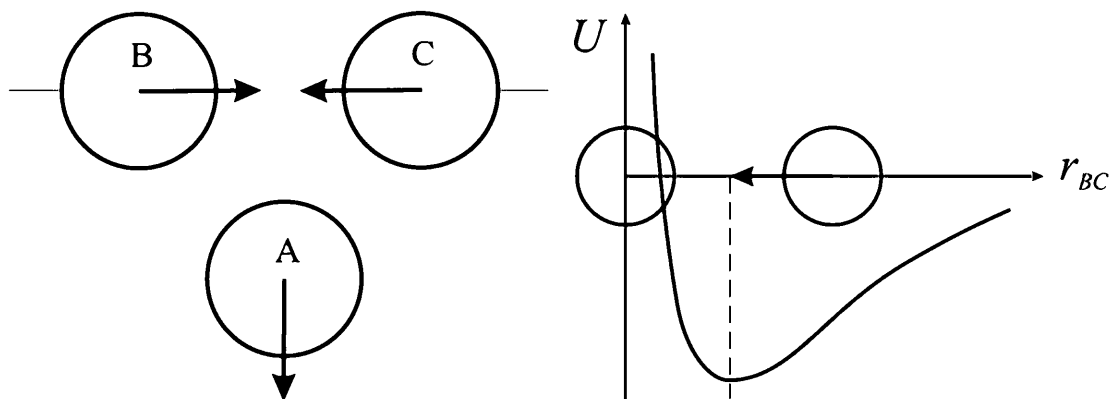


Рис. 3.3. Схема поведения атомов поверхностного слоя

Когда частица из поверхностного слоя уйдет в объем жидкости, между оставшимися двумя соседними частицами будут действовать силы притяжения. Силы притяжения между частицами В и С сближают поверхностные частицы, поэтому жидкость самопроизвольно

сокращает свою поверхность. Такой характер поведения жидкости обусловлен ее текучестью. Если на жидкость не действуют никакие другие силы, то жидкость принимает форму сферы, обладающей минимальной поверхностью. Если же действуют силы тяжести, то форма жидкости может быть другой.

При малом объеме жидкости поверхностные силы намного превосходят силы тяжести и жидкость собирается в сферическую капельку. По мере увеличения объема жидкости эти силы становятся соизмеримыми и получается приплюснутая капля. В случае большого объема жидкости силы тяжести значительно больше поверхностных сил и жидкость принимает форму сосуда.

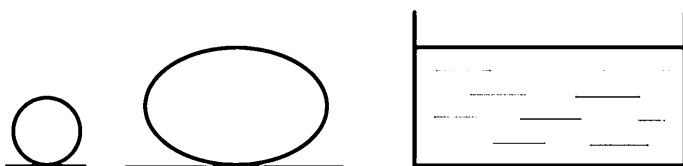


Рис. 3.4. Влияние силы тяжести на форму жидкости

Если увеличивать поверхность жидкости, то на это увеличение нужно затрачивать работу: δA — работа увеличения поверхности на $d\omega$.

При обратимом изотермическом процессе эта работа максимальна и равна убыли свободной энергии системы:

$$\delta A_{\text{макс}} = -dF.$$

Изменение свободной энергии, отнесенной к единице поверхности при постоянных объеме и температуре ($V, T = \text{const}$), называется свободной энергией единицы поверхности, или поверхностным натяжением.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \omega} \right)_{T,V} = \sigma; \quad \delta A_{\text{макс}} = -\sigma \cdot d\omega.$$

Работа δA отрицательна, так как работу совершаем мы, а не система.

Размерность поверхностного натяжения:

$$[\sigma] = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}, \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}, \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}, \frac{\text{дин}}{\text{см}}.$$

Энергия на единицу поверхности. Эти размерности можно преобразовать:

$$\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = \frac{\text{НЧм}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н}}{\text{м}} \cdot \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2} = \frac{\text{дин} \cdot \text{см}}{\text{см}^2} = \frac{\text{дин}}{\text{см}}.$$

Сила, действующая на поверхности жидкости, направленная по касательной к этой поверхности. Эту силу называют поверхностным натяжением — это сила на единицу длины, действующая по касательной к поверхности.

Количественно свободная энергия единицы поверхности жидкости равна поверхностному натяжению, однако отождествлять их нельзя. Энергия — это скалярная величина, а сила — векторная. Они совпадают только в изотропных средах.

В анизотропных средах (кристаллах) эти характеристики могут существенно отличаться. В кристаллических телах сила — не вектор, а тензор.

Вектор можно задать тремя числами, а тензор определяется числовой матрицей, т. е. набором чисел. Если этих чисел три, то имеем вектор

$$r(x, y, z).$$

Если состояние напряженное, то надо знать напряжение по различным направлениям.

$$T \begin{pmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 \dots \\ \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 \dots \\ \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_3 \dots \end{pmatrix} \quad \text{Простейший тензор — это вектор.}$$

Натяжение в общем случае нужно рассматривать как тензор. Поэтому в кристаллах нельзя отождествлять свободную энергию и поверхностное натяжение. В жидкости они совпадают количественно, и обычно в литературе их отождествляют:

$$\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}, \frac{\text{Н}}{\text{м}}, \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}, \frac{\text{дин}}{\text{см}}.$$

Поверхностное натяжение жидкостей обычно определяют на границе с их собственным насыщенным паром или инертным газом. Величина свободной энергии зависит от свойств жидкости и является вполне определенной. Поверхностное натяжение жидкости — ее свойство, ее характеристика при данной температуре.

Натяжение на границе двух конденсированных фаз (ж₁-ж₂, ж-тв) зависит от свойств каждой жидкости и является их совместной характеристикой. Поэтому его называют межфазным натяжением. Размерность та же.

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial \omega} \right)_{T,V}, \quad \sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial \omega} \right)_{T,P}.$$

Для конденсированных фаз при малых давлениях $F \approx G$, и обычно технологи пользуются энергией Гиббса.

$F(V, T)$, $G(P, T)$ — в скобках записаны независимые переменные.

$$dG = dF + PdV; \quad dG = -\partial A_{\text{макс}} + PdV.$$

Правильнее было бы обозначать как σ_V и σ_P .

σ_V — работа образования единицы поверхности при неизменном объеме системы;

σ_P — работа образования единицы поверхности при постоянном давлении.

Если изменение объема ΔV мало, что характерно для конденсированных фаз, то этими различиями можно пренебречь.

$$PdV = 0; \quad dF = dG.$$

Для чистых жидкостей при малых давлениях $PdV \rightarrow 0$.

Если давление большое, то $\sigma_P > \sigma_V$ на работу против сил внешнего давления. Для чистых жидкостей это справедливо, а для растворов эти понятия не тождественны (т. к. имеем различные структурные коэффициенты). В дальнейшем мы будем рассматривать небольшие давления и считать, что $\sigma_P = \sigma_V$.

3.2. Поверхностное натяжение и прочность межчастичных связей

Возьмем столбик жидкости в 1 см^2 сечением. Разорвем этот столбик без деформации по площадке $abcd$.

F — свободный потенциал, или энергия Гельмгольца, всей жидкости до разрыва.

$F + 2\sigma$ — свободный потенциал жидкости после разрыва.

Изменение энергии Гельмгольца называется работой когезии, или когезией, и равно 2σ .

$$W_k = F + 2\sigma - F = \Delta F_{\text{сист}} = 2\sigma.$$

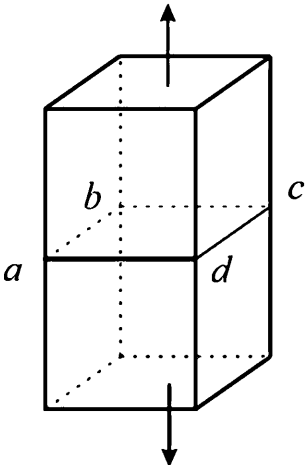


Рис. 3.5. Схема разделения столбика жидкости

Таким образом, мы видим, что когезия жидкости равна удвоенной величине поверхностного натяжения. Чем прочнее межчастичные силы, тем больше равнодействующая, тем больше когезия. Поэтому определение поверхностного натяжения дает информацию о прочности межчастичных связей. Ниже приведены значения поверхностных натяжений различных веществ в жидком состоянии при температуре вблизи ликвидуса.

Вещество	Fe	Ni	Sn	Hg	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O	C ₆ H ₆	C ₂ H ₅ OH	BCl ₃
σ , мДж/м ²	1800	1800	580	485	620	600	400	72	29	22	17

В металлах связи координационные, натяжение большое, в хлоридах — $120\text{--}150\text{ мДж/м}^2$ (KCl, NaCl). Поверхностное натяжение воды определяется водородными связями, в спирте и бензоле — силы молекулярные.

Часто встречаются системы, в которых контактируют различные жидкости. Если на единице межфазной поверхности оторвать одну жидкость от другой по единичной площадке в 1 см^2 без деформации, то свободная энергия системы до разрыва, пока жидкости соприкасались, составит

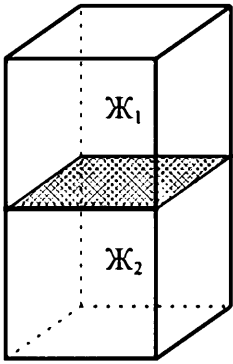


Рис. 3.6. Разделение двух жидкостей

$$F_{\text{исх}} = F + \sigma_{12} = F_1 + F_2 + \sigma_{12}.$$

После разрыва по границе раздела фаз образуются две новые поверхности площадью по 1 см^2 . Свободная энергия системы после разрыва составит

$$F_{\text{кон}} = F_1 + F_2 + \sigma_1 + \sigma_2.$$

Изменение свободной энергии

$$W_A = \Delta F = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12}.$$

Эту работу обратимого изотермического разделения двух фаз, отнесенную к единице поверхности, называют работой адгезии, или просто адгезией.

Определение поверхностного натяжения необходимо для оценки адгезии фаз, а она играет важную роль в самых разных областях техники (силикатные технологии, металлургия, космонавтика и др.). Другого способа определения адгезии нет. Пока не умеют определять адгезию двух твердых фаз, не научились определять точно адгезию и натяжение двух жидких веществ.

Различие в энергиях связи твердых и жидких веществ невелико.

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_{\text{ж}}} \cong \frac{\Delta H_{\text{суб}}}{\Delta H_{\text{исп}}}.$$

В твердых фазах существуют неоднородности, жидкости быстро доходят до состояния равновесия. Когда речь идет об адгезии в высокотемпературных системах, то эти характеристики почти не изучены. Свойства таких систем неустойчивы, очень капризны, небольшие примеси сильно искажают поверхностные явления.

4. Дисперсность частиц и поверхностное натяжение

Игнорировать поверхностные явления можно в том случае, если относительная поверхность фаз невелика:
 $\frac{W}{V} \rightarrow 0$ — отношение площади поверхности к объему мало.

С другой стороны, это отношение характеризует соотношение числа атомов (молекул) на поверхности N_{ω} и их числа в объеме N_0 твердых частиц. Если отношение W/V мало, то отношение N_{ω}/N_0 тоже мало и основное количество атомов (молекул) вещества находится в объемной фазе.

Однако по мере раздробления вещества возрастает его удельная поверхность, растет и доля атомов, расположенных на поверхности. Возьмем кубик вещества со стороной 1 см. Раздробим его, разделив каждую сторону кубика на 100 отрезков. Получим множество небольших кубиков с размером ребра 10^{-2} см. Площадь поверхности каждого вновь образованного кубика составит $W_1 = 6 \cdot 10^{-4}$ см², а их общее количество будет $N = 10^6$. Общая площадь поверхности всех кубиков $W_{\text{общ}} = 6 \cdot 10^2$ см² в сто раз превысит площадь поверхности исходного кубика.

По мере увеличения степени раздробления (числа образованных частиц) увеличивается суммарная поверхность вещества.

Размер частиц, см	Число частиц	Суммарная поверхность, см ²
1	1	6
10^{-2}	10^6	$6 \cdot 10^2$
10^{-4}	10^{12}	$6 \cdot 10^4$
10^{-6}	10^{18}	$6 \cdot 10^6$
10^{-7}	10^{21}	$6 \cdot 10^7$

В последнем случае, когда размер ребра частицы равен 10^{-7} см, площадь поверхности каждого из 10^{21} элементарных кубиков составит $W_1 = 6 \cdot 10^{-14}$ см², а их суммарная поверхность будет иметь площадь $6 \cdot 10^7$ см² = $6 \cdot 10^3$ м² = 0,6 га. Небольшой кубик твердого вещества при диспергировании увеличивает свою поверхность до тысяч квадратных метров. В мелко измельченном веществе значительная доля атомов находится в поверхностных слоях.

В технике часто используются дисперсные системы с размерами частиц 10^{-5} – 10^{-6} см. Игнорировать поверхностные явления в таких системах нельзя, так как в этом случае невозможно объяснить многие закономерности в поведении частиц. Поэтому поверхностные явления всегда необходимо иметь в виду и учитывать, а в ряде случаев поверхностные свойства оказываются определяющими.

Необходимо учитывать такие характеристики, как поверхностное натяжение σ , краевой угол θ , адгезию W_a , адсорбцию Γ_s , электрический потенциал ϕ на границе раздела фаз, плотность заряда в двойном электрическом слое ξ . Последние два свойства ϕ и ξ рассматриваются в курсе электрохимии.

При очень малых размерах частиц и сами характеристики начинают зависеть от линейных параметров микрообъектов.

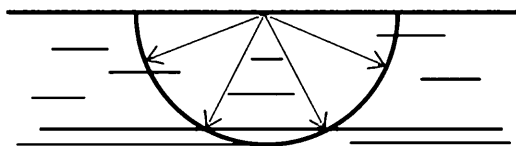


Рис. 4.1. Силовое поле атома на плоской поверхности

На плоской поверхности равнодействующая сил, тянущих атом в объем фазы, максимальна. Если частица вещества маленькая, то из-за значительной кривизны поверхности часть связей поверхностного атома с объемными атомами исчезает. Силовое поле замыкается в меньшей степени и поверхностное натяжение убывает.

$$\sigma_r = \sigma_{\text{пл.пов}} \left(1 - \frac{2\sigma}{r} \right),$$

где $\sigma_0 = \sigma_{\text{пл.пов}}$ — поверхностное натяжение для большой капли; r — радиус капельки или половина толщины тонкой пленки; δ — толщина переходного слоя.

Рассмотрим границу раздела газа и жидкости. В пределах фазы плотность постоянная. При переходе через межфазную границу свойства меняются от значений, характерных для одной фазы, до значений, характерных для другой фазы.

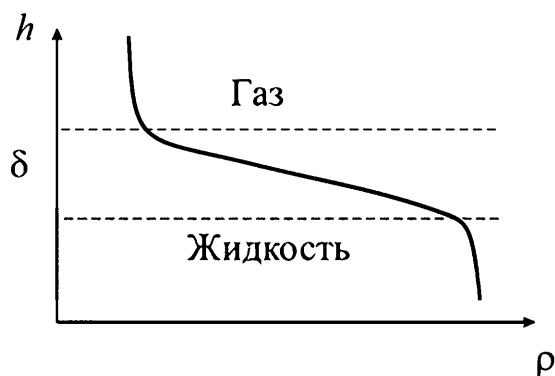


Рис. 4.2. Изменение плотности на границе жидкость — газ

Гиббс строил термодинамику поверхностных слоев без учета толщины переходной зоны. Вместо переходной зоны Гиббс выбрал геометрическую поверхность раздела фаз. Он провел эту поверхность (эквимолярную поверхность) так, чтобы недостаток вещества со стороны одной фазы компенсировался избытком со стороны другой.

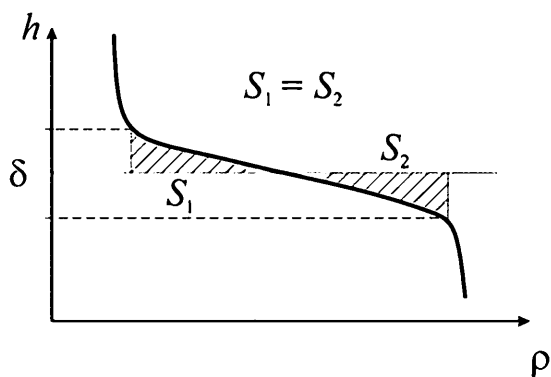


Рис. 4.3. Схема расположения эквимолярной поверхности

При таком подходе имеем равное число молей и сверху и снизу от эквимолярной поверхности.

Гиббс ввел понятие избытка свойств в поверхности:

$$m_{\omega} = M - (m_1 + m_2),$$

здесь M — масса вещества в системе; m_1 — масса вещества в первой фазе, если бы эта фаза простиралась вплоть до разделяющей поверхности с одинаковой плотностью, равной плотности вещества в глубине первой фазы; m_2 — аналогичная масса вещества во второй фазе; $M - (m_1 + m_2) = m_{\omega}$ — избыток массы в поверхности; $m_{\omega}/\omega = \Gamma_i$ — адсорбция вещества.

Аналогично можно определить и избытки других свойств. Избыток внутренней энергии на единице поверхности:

$$U_{\omega} = \frac{U - (U_1 + U_2)}{\omega}.$$

Так же можно ввести избытки свободной энергии Гельмгольца F_{ω} , энтропии S_{ω} и так далее. Особенность рассмотренного подхода: избытки свойств связываются только с разделяющей поверхностью, они не отнесены к какому-то поверхностному слою.

Избыток свободной энергии, отнесенный к единице поверхности, называется поверхностным натяжением:

$$\frac{F_{\omega}}{\omega} = \sigma \text{ — свободная энергия единицы поверхности.}$$

5. Устойчивость дисперсных систем (пен и эмульсий)

5.1. Термодинамическое рассмотрение

Изменение энергии Гиббса при увеличении поверхности на $\Delta\omega$ обычно выражают уравнением

$$\Delta G = \sigma \cdot \Delta\omega.$$

Поверхностное (межфазное) натяжение больше нуля: $\sigma > 0$ — всегда. Поэтому, если поверхность увеличивается на $\Delta\omega$, то возрастает и энергия Гиббса системы. А так как равновесному состоянию отвечает минимальное значение энергии Гиббса, то при увеличении поверхности система удаляется от равновесия.

При P и $T = \text{const}$ система, имеющая сильно развитую поверхность, является термодинамически неустойчивой. Она стремится самопроизвольно уменьшить свою поверхность. Если эта система была образована жидкостью и газом (пена), то уровень пены будет убывать. В эмульсиях наблюдается укрупнение частиц. Чем больше поверхностное натяжение на границе раздела фаз, тем более неустойчива дисперсная система.

Академик Ребиндер и его сотрудники пришли к заключению, что при малом поверхностном (межфазном) натяжении σ (около $0,1\text{--}0,01$ мДж/м² — для низкотемпературных систем) пены и эмульсии могут быть термодинамически устойчивыми за счет энтропийного фактора. Для обычной термодинамической системы изменение энергии Гиббса находится из выражения

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Уравнение описывает поведение значительного числа, совокупности атомов или молекул. Тепловые колебательные движения частиц атомных размеров обеспечивают возможность системе из атомов или молекул реализовывать те или иные термодинамические состояния. По аналогии, подвижность коллоидных частиц из-за их броуновского движения позволяет анализировать поведение дисперсных систем с использованием термодинамических закономерностей. Для дисперсных систем с развитой поверхностью аналогом энергетического слагаемого ΔH будет произведение $\sigma \cdot \Delta \omega$, описывающее изменение энергии системы при сокращении поверхности:

$$\Delta G_{\omega} = \sigma \cdot \Delta \omega - T \cdot \Delta S$$

где ΔG_{ω} — изменение энергии Гиббса дисперсной системы. Опустим индекс ω :

$$\Delta G = \sigma \cdot \Delta \omega - T \cdot \Delta S,$$

здесь $\sigma \cdot \Delta \omega$ — энергетическое слагаемое, учитывающее изменение поверхностной энергии; $T \cdot \Delta S$ — энтропийное слагаемое, учитывающее взаимное расположение дисперсных частиц.

При измельчении вещества возрастает число микросостояний за счет перестановок дисперсных частиц между собой:

$$\Delta S = k \cdot \ln \left(\frac{W_2}{W_1} \right).$$

Учет энтропийной составляющей показывает возможность реализации таких случаев состояния дисперсной системы, когда $\Delta G \leq 0$.

Рассмотрим, как ведут себя составляющие изменения энергии Гиббса дисперсной системы с уменьшением размеров частиц:

$$\Delta G = \frac{\alpha \sigma L^2}{L^3} - \frac{\beta T}{L^3} = A \sigma \frac{1}{L} - B T \frac{1}{L^3},$$

где L — линейный размер частиц; n — число частиц; $\Delta \omega$ — увеличение поверхности; $\Delta \omega = \alpha \cdot L^2 \cdot n$; α — коэффициент, зависящий от формы

частиц; ΔS — изменение энтропии множества частиц. При не очень большом размельчении (числе n) рост энтропии пропорционален числу частиц: $\Delta S \approx \beta \cdot n$, где $n \sim 1/L^3$.

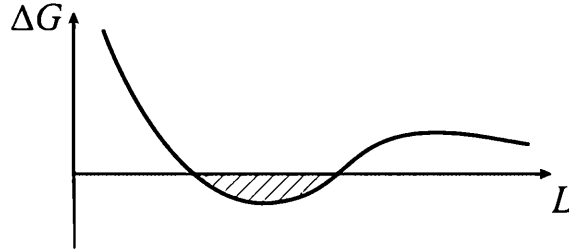


Рис. 5.1. Влияние размера частиц на изменение энергии Гиббса

Если построить график изменения $\Delta G = f(L)$, то оказывается, что при некоторых температурах получим область с отрицательными значениями ΔG . Задавшись температурой, можно определить, при каких значениях поверхностного натяжения σ возможна такая термодинамическая устойчивость ($\Delta G \leq 0$). Граничное значение σ найдем, приравняв нулю выражение для ΔG :

$$\Delta G = A\sigma \frac{1}{L} - BT \frac{1}{L^3} = 0; \quad \Delta G = A\sigma - BT \frac{1}{L^2} = 0;$$

$$\sigma_{\text{кр}} = \frac{BT}{AL^2}; \quad \sigma_{\text{кр}} = \phi \frac{RT}{L^2},$$

где ϕ — коэффициент пропорциональности.

Приближенные расчеты показывают, что когда σ мало, то есть имеет порядок $10^{-1} - 10^{-2}$ мДж/м², то при температуре 20 °С и $\phi \approx 15$ получаем отрицательную область. Дисперсная система может быть термодинамически устойчивой (например, глина, внесенная в воду). Следовательно, в ряде случаев термодинамически оправдан процесс самодиспергирования вещества.

Если же брать силикатные расплавы, где температура достигает $T \approx 1500$ °С, то критические значения σ могут достигать целых единиц (0,1–3,0 мДж/м²). Даже если значения $\sigma > \sigma_{\text{кр}}$ и система не является термодинамически устойчивой, то пока межфазные (поверхностные)

натяжения σ не очень велики, наличие небольших возмущений в системе может препятствовать ее укрупнению. Поэтому во многих случаях даже высокодисперсные системы могут длительно существовать без самоукрупнения. Небольшие пульсации, конвективные потоки не дают системе укрупняться. Если значение натяжения достаточно велико ($\sigma > 1$ мДж/м² — для водных растворов и $\sigma > 10$ мДж/м² — для расплавов), то система неустойчива и самопроизвольно должно проходить укрупнение частиц.

Выделяют два вида укрупнения. Частицы могут соединяться без образования поверхности раздела между ними (два пузырька, две капельки). Такое укрупнение называется коалесценцией.

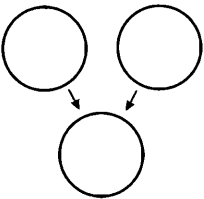


Рис. 5.2. Схема коалесценции частиц

$$\frac{\partial G}{\partial \omega} = \sigma_{12} .$$

После соединения твердой частицы и пузырька, капли жидкости и пузырька возникает межфазная граница. Такое укрупнение называется коагуляцией.

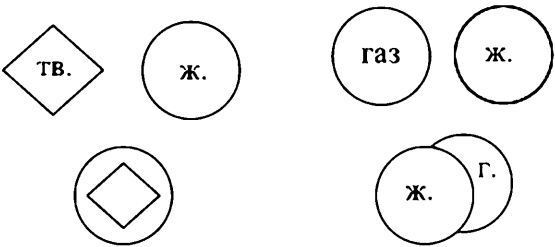


Рис. 5.3. Схема коагуляции разнородных частиц

$$\Delta G = \Delta \omega \left(\sigma_{AB} - (\sigma_{1A} + \sigma_{1B}) \right) ;$$
$$\frac{\Delta G}{\Delta \omega} = -\sigma_{1A} - \sigma_{1B} + \sigma_{AB} .$$

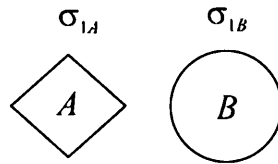


Рис. 5.4. Слипание твердых кристаллических частиц с жидкими

$\sigma_{AB} < \sigma_{1A}$ и σ_{1B} — в силикатных системах.

Тем не менее, даже при высоких значениях межфазного (поверхностного) натяжения σ (100–1000 мДж/м²) иногда дисперсные системы существуют очень долгое время. В этих случаях устойчивость им придают кинетические факторы.

5.2. Кинетические факторы стабилизации пен и эмульсий

Изучение устойчивости пен показало, что в чистой жидкости нельзя получить устойчивой пены. Два пузырька газа при встрече мгновенно сливаются (объединяются). Газовые пузырьки у поверхности чистой жидкости сразу лопаются.

Устойчивость дисперсным частицам в жидкости придают адсорбированные слои. Стабилизирующее действие адсорбированных слоев вызывается рядом факторов.

5.2.1. Расклинивающее давление

Если привести в контакт две отшлифованные твердые поверхности, то они слипаются. Однако если в место контакта ввести капельку жидкости, то притертые всухую твердые поверхности разойдутся. При хорошем смачивании жидкость разводит и разделяет эти поверхности. Этот эффект широко распространен в природе и используется в различных технологиях. Так, при мокрой шлифовке стекла жидкость заходит в микротрещины на поверхности обрабатываемой детали, способствуя разрушению поверхностного слоя на небольшие фрагменты.

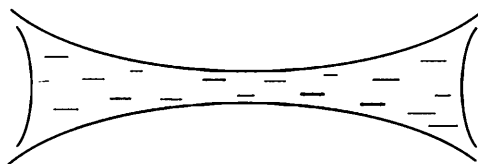


Рис. 5.5. Схема контакта двух сфер через жидкую прослойку

Академик Б. В. Дерягин и сотрудники экспериментально определили величину этой расклинивающей силы и ее изменение с расстоянием.

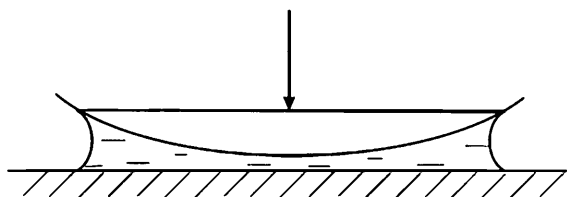


Рис. 5.6. Выдавливание жидкости из области контакта при сближении двух твердых тел

По интерференционным кольцам определяли толщину жидкой прослойки при определенной силе.

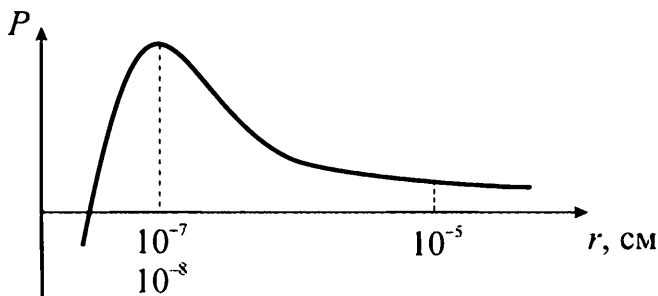


Рис. 5.7. Изменение расклинивающего давления с величиной зазора между твердыми поверхностями

Измерения показали, что при расстояниях $10^{-5}–10^{-7}$ см появляется большая расклинивающая сила.

Причины в следующем:

1. Расклинивающее действие может быть создано адсорбцией ионов:

а) на поверхностях при диффузионном строении поверхностного слоя возникают одноименные заряды. Возникают расталкивающие силы, препятствующие соединению частиц;

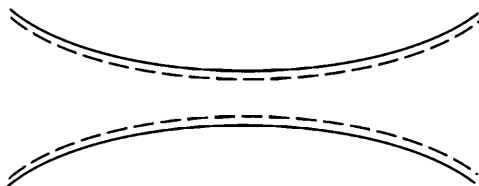


Рис. 5.8. Адсорбция анионов на границе жидкость — твердое тело

б) адсорбция полярных молекул или диполей, если она распространяется на большую глубину, не дает сближаться твердым поверхностям.

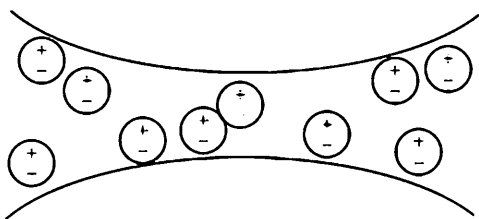


Рис. 5.9. Адсорбция крупных молекул или диполей

Для коагуляции добавляют вещества, снижающие заряды или уменьшающие адсорбцию.

5.2.2. Чувствительность натяжения к концентрации поверхностно-активных веществ

Ребиндер обратил внимание на запаздывание диффузионных адсорбционных процессов при вытекании жидкого раствора из зоны контакта сближающихся твердых тел. Когда сближаются частицы, то жидкость из тонкой части механически выдавливается в толстые прослойки. Пленка утончается и растягивается. Адсорбционное равновесие может не успеть восстановиться:

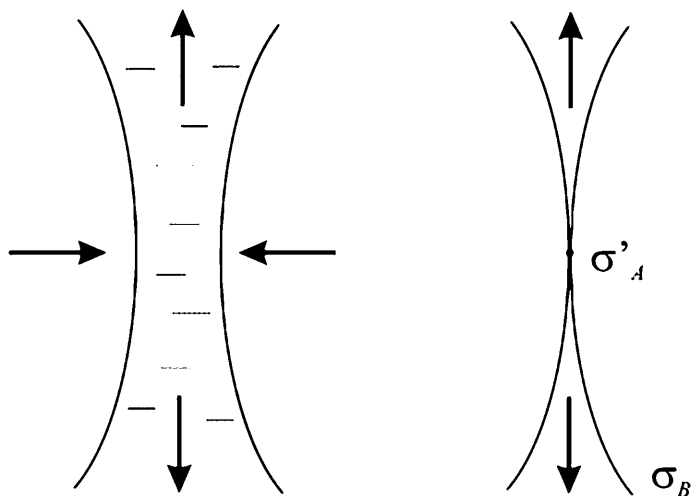


Рис. 5.10. Вытекание жидкого раствора из области сближения твердых поверхностей

$\sigma' > \sigma$ — так как не успело восстановиться адсорбционное равновесие.

Поверхностно-активные компоненты начнут двигаться в точку контакта твердых частиц. Это равносильно дополнительному противотоку вещества, который препятствует утончению пленки и повышает ее стабильность.

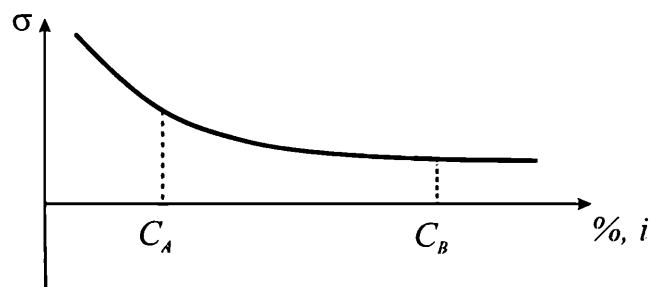


Рис. 5.11. Изменение поверхностного натяжения жидкости с концентрацией поверхностно-активного компонента

Когда наступает насыщение поверхностного слоя поверхностно-активным компонентом, то изменение концентрации ПАВ не влияет на поверхностное натяжение жидкости.

5.2.3. Механическая прочность адсорбционных слоев

Адсорбция некоторых веществ придает поверхностному слою повышенную вязкость, повышенное сопротивление сдвигу, разрыву и так далее. Для изучения вязкости жидкости изготовили цилиндрическую плашку и подвесили ее на тонкой упругой проволоке.

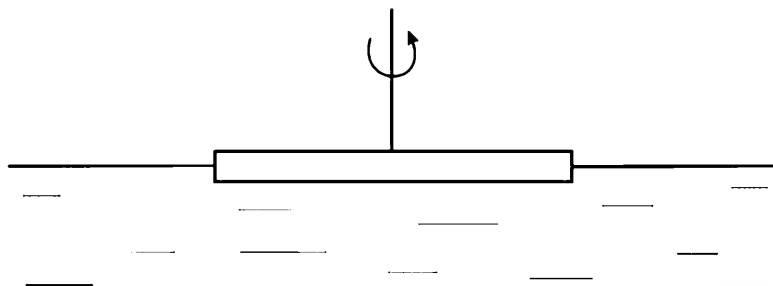


Рис. 5.12. Схема измерения вязкости жидкости с использованием диска

Раскручивали струну при расположении диска в глубине жидкости и на ее поверхности. По декременту затухания колебаний определяют вязкость. В чистой воде декремент затухания в поверхности обычно меньше, чем в объеме, так как не вся поверхность плашки смочена жидкостью, а только ее погруженная часть.

$$\alpha = \frac{\lambda_{\text{пов}}}{\lambda_{\text{об}}} = 0,6.$$

Но добавление некоторых органических веществ приводит к тому, что $\alpha > 1$ ($10 \div 20$). Вещества, имеющие длинные молекулы, адсорбируясь на поверхности, переплетаются и создают прочные слои.

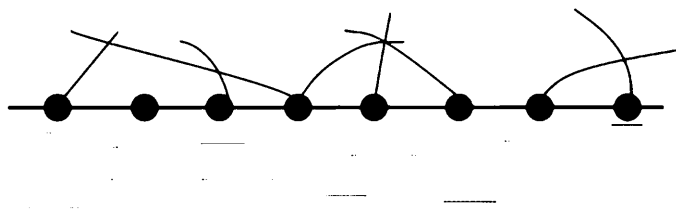


Рис. 5.13. Схема адсорбции сложных молекул на поверхности жидкого раствора

Подобные явления имеют место и в расплавах. Адсорбция оксида железа Fe_2O_3 в силикатных расплавах системы $\text{MgO-CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ приводит к тому, что в глубине жидкости состав резко отличается от поверхностного. В поверхности из-за повышенной концентрации оксида железа возникают тугоплавкие ферриты.

5.2.4. Прилипание твердых частиц к поверхности раздела

Прилипание твердых частиц не дает возможности лопнуть оболочке пузырьков. Возникающая устойчивость пены характерна, например, для вспенивающихся гетерогенных расплавов металлургических шлаков.

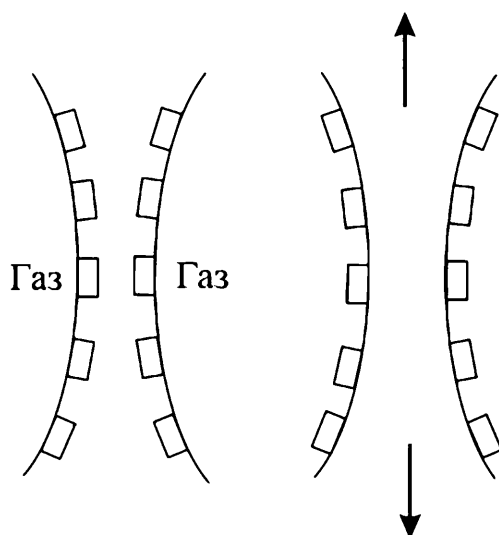


Рис. 5.14. Разные варианты расположения твердых частиц на поверхности пузырьков в жидкости

Нужно чтобы была не абсолютная смачиваемость, иначе частицы уйдут с поверхности в глубину жидкости. При полном несмачивании твердые частицы уйдут в газовый объем.

В силу перечисленных факторов многие дисперсные системы, даже термодинамически неустойчивые, могут существовать длительное время в дисперсном состоянии.

6. Флотация

Условия смачивания поверхностей имеют существенное значение при анализе процессов флотации. Рассмотрим поведение частиц твердого тела на поверхности жидкости меньшей плотности. Для конкретности возьмем цилиндр и опустим его в жидкость.

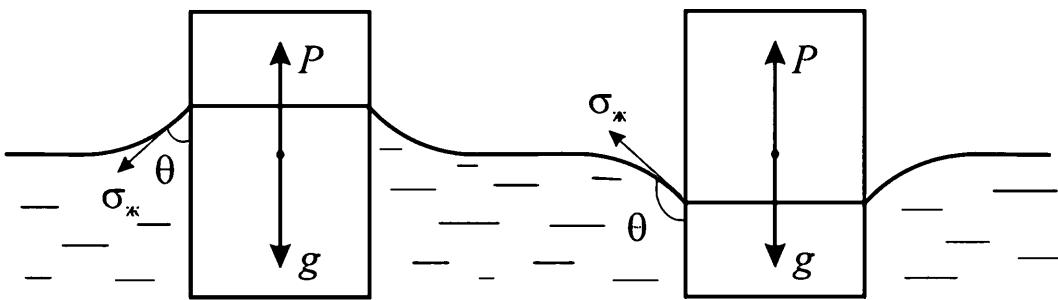


Рис. 6.1. Схемы сил, действующих на твердое тело на поверхности жидкости при разном смачивании

Просуммируем проекции сил на вертикальную ось:

$$g + \sigma_{\text{ж}} \cos \theta \cdot L - P = F ,$$

где P — выталкивающая сила (сила Архимеда); g — вес тела; $\sigma_{\text{ж}}$ — поверхностное натяжение жидкости; θ — угол смачивания; L — периметр смачивания (длина трехфазной границы).

Когда смачивание положительное, то равнодействующая силы F направлена вниз и цилиндр затонет. При плохом смачивании добавляется выталкивающая сила.

$$g - P - \sigma_{\text{ж}} \cos \theta \cdot L = F ; \quad \cos \theta < 0 .$$

Металлическая иголка, смазанная жиром, не утонет, а покрытый жировой пленкой железный топор — утонет, т. к. в последнем случае удельная поверхность мала. Если выполняется соотношение

$$g = P - \sigma_{\text{ж}} \cos \theta \cdot L,$$

то твердое тело будет плавать по поверхности жидкости. Такое соотношение отвечает определенной глубине погружения.

Если учесть, что разность $(g - P)$ меняется пропорционально l^3 , где l — линейный размер, а $\sigma \sim l^1$, то, измельчая данное вещество, мы уменьшаем объемные силы пропорционально l^3 , а поверхностные — уменьшают менее интенсивно $\sim l^1$. При определенном соотношении этих сил, когда $\theta > \frac{\pi}{2}$, тело будет плавать по поверхности жидкости.

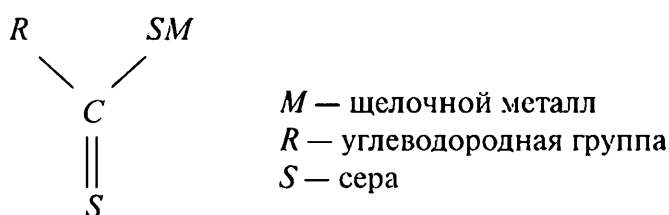
Такое всплывание и называется флотацией. Флотация возможна только при плохом смачивании жидкости твердых поверхностей.

Добавляя к жидкости поверхностно-активные вещества, можно ухудшить смачивание его твердой поверхности и добиться того, что твердые частицы в жидкости занимают устойчивое положение только на ее поверхности. Такие вещества называют гидрофобизаторами.

Явление флотации широко используется в ряде областей техники, в металлургии — для обогащения руд. Особенно широко флотация используется в цветной металлургии при обогащении руд цветных и ценных металлов. Руды обычно содержат много пустой породы, в которой в виде включений содержатся ценные минералы.

Для извлечения ценных минералов всю породу измельчают до 10^{-2} – 10^{-3} см и смешивают порошок с водой. Получается суспензия, которую называют пульпой.

Для повышения эффективности флотации в воду добавляют вещества, которые ухудшают смачивание ценных минералов водой. Такие вещества обычно называют собирателями или коллекторами. Распространены ксантоны, это органические соединения следующего типа:



Эти вещества уменьшают сцепление жидкости с твердой поверхностью, и смачивание ухудшается. Затем через пульпу продувают газ. Те минералы, которые плохо смачиваются жидкостью, прилипают к пузырькам газа и поднимаются ими вверх.

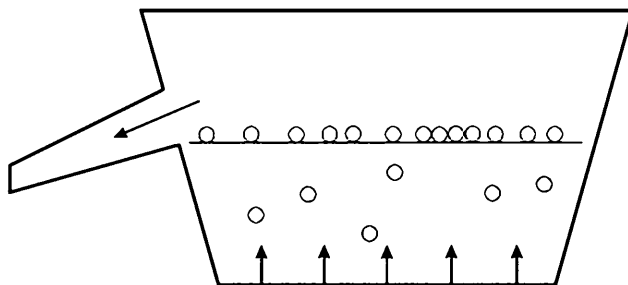


Рис. 6.2. Схема флотационной установки

Для успешной флотации необходимо обеспечить:

- селективное (избирательное) смачивание;
- вспенивание пульпы.

Явление флотации имеет место и в сталеплавильных процессах: многие неметаллические включения прилипают к газовым пузырькам и выносятся на поверхность.

При выгорании углерода из металлической ванны пузырьки газа попадают в шлак в металлических оболочках, на поверхности шлака пузырек разрушается, а металлическая оболочка, собравшись в капельку, заглубляет пузырек газа в шлак. Начинается выгорание углерода из этих капелек. Пузырек оксида углерода CO увеличивается в размерах и может поднять капельку вверх. Поэтому в этих корольках мало углерода. Капельки могут совершать возвратно-поступательные движения до выгорания углерода или до утяжеления капли.

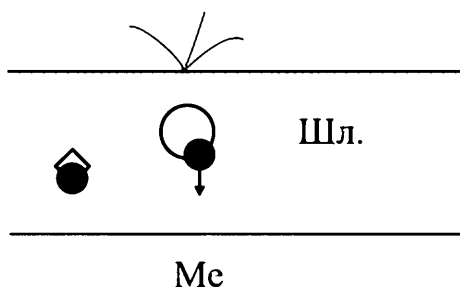


Рис. 6.3. Вынос капель металла на поверхность шлака пузырьками оксида углерода

Если капля тяжелая, то скорость меняется скачками по мере отрыва пузырьков.

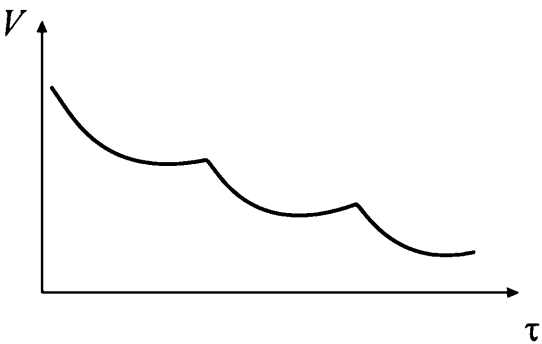


Рис. 6.4. Изменение со временем скорости всплывания капель стали совместно с газовыми пузырьками

Движение может быть более сложным. За счет такой флотации в шлаке может находиться до 15–20 % металла. Флотация влияет на скорость обезуглероживания, увеличивает потери металла со шлаками.

7. Кинетика коагуляции коллоидов

7.1. Теория быстрой перекинетической коагуляции по Смолуховскому

Часто под коагуляцией понимают как коалесценцию, так и коагуляцию.

Введем 4 приближения (условия анализа):

1. Допустим, что вначале система была монодисперсной, то есть состояла из частиц одинакового размера.
2. Пусть все частицы имеют сферическую форму.
3. Допустим, что вероятность встречи частиц во всех направлениях одинакова (поведение частиц определяется только броуновским движением). Коагуляция, при которой вероятность встреч частиц во всех направлениях одинакова, называется перекинетической. В этом случае скорость соединения частиц можно анализировать как кинетику обычных бимолекулярных реакций.
4. Допустим, что каждая встреча частиц приводит к их соединению. Кинетика, удовлетворяющая этому условию, называется быстрой коагуляцией.

Скорость бимолекулярной реакции рассчитывается по уравнению

$$W = k \cdot n_i \cdot n_j ,$$

где k — константа скорости реакции; n_i, n_j — концентрации i -х и j -х частиц.

Константу скорости коагуляции k можно представить из геометрических соображений.

$$k = 4\pi \cdot D_{ij} \cdot R_{ij} ,$$

$$D_{ij} = D_i + D_j , \quad R_{ij} = R_i + R_j ,$$

где D_i и D_j — константы скорости диффузии частиц i и j ; R_i и R_j — радиусы частиц.

Допустим, что в начальном состоянии (время $t = 0$) система содержала n_0 исходных частиц радиусом R_0 в единице объема.

Тогда в некоторый момент времени t в системе будет

n_1 — количество первичных частиц, полученных соединением двух исходных частиц;

n_2 — количество вторичных частиц, полученных соединением исходных и первичных частиц;

.....

n_k — количество k -х частиц, полученных соединением i -й и j -й частиц, где $k = i + j$.

Скорость изменения числа k -х частиц (dn_k/dt) можно представить в виде разности скорости рождения частиц и скорости их исчезновения за счет встреч с любой другой. Найдем скорость зарождения новых частиц:

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i=0, j=k-i-1}^{k-1} 4\pi \cdot D_{ij} \cdot R_{ij} \cdot n_i \cdot n_j .$$

Суммируем по i произвольно до $k-1$ — все номера $i = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$, а j — принимает значения, дополняющие до k : $j = \dots 4, 3, 2, 1, 0$.

При таком способе счета каждая частица считается дважды, поэтому вводим коэффициент $1/2$.

Найдем скорость изменения числа k -х частиц как разность между скоростью их зарождения и скоростью их исчезновения:

$\frac{dn_k}{dt} = (\text{скорость возникновения } k\text{-х частиц}) - (\text{скорость расходования } k\text{-х частиц})$.

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i=0, j=k-i-1}^{k-1} 4\pi \cdot D_{ij} \cdot R_{ij} \cdot n_i \cdot n_j - 4\pi n_k \sum_{i=0}^{\infty} D_{ij} \cdot R_{ij} \cdot n_i.$$

Преобразуем эту разность, используя выражения для коэффициентов диффузии частиц:

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta R_0}; \quad D_i = \frac{kT}{6\pi\eta R_i}.$$

$$\begin{aligned} D_{ij} R_{ij} &= \frac{kT}{6\pi\eta} \left(\left(\frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_j} \right) \cdot (R_i + R_j) \right) = \frac{kT}{6\pi\eta} \left(2 + \frac{R_i}{R_j} + \frac{R_j}{R_i} \right) = \\ &= \frac{kT}{6\pi\eta} \left(4 + \left(\sqrt{\frac{R_i}{R_j}} + \sqrt{\frac{R_j}{R_i}} \right)^2 \right); \end{aligned}$$

$$D_{ij} R_{ij} = D_0 R_0 \left(4 + \left(\sqrt{\frac{R_i}{R_j}} + \sqrt{\frac{R_j}{R_i}} \right)^2 \right).$$

Пока размеры частиц различаются не слишком сильно, выражением в скобках можно пренебречь, тогда $D_{ij} R_{ij} \approx 4 \cdot D_0 R_0$ — такое приближение оправдано лишь в начале коагуляции или на последующих стадиях, когда частота встреч мала. Когда круглой скобкой пренебречь нельзя, тогда коагуляция не перекинетическая:

$$\frac{dn_k}{dt} = 8\pi D_0 R_0 \left(\sum_{i=0, j=k-i-1}^{k-1} n_i n_j - 2n_k \sum_{i=0}^{i=\infty} n_i \right).$$

Изменение общего числа частиц в системе найдем, суммируя все n_k

$$\sum_{k=0}^{\infty} \frac{dn_k}{dt} = 8\pi D_0 R_0 \left(\sum_{j=0}^{\infty} \sum_{i=0}^{\infty} n_i n_j - 2 \sum_{k=0}^{\infty} n_k \sum_{i=0}^{i=\infty} n_i \right).$$

Каждую двойную сумму можно представить в виде квадрата одной из сумм, так как значения число пробегает одни и те же, хотя индексы разные.

$$\sum_{k=0}^{\infty} \frac{dn_k}{dt} = -8\pi D_0 R_0 \left(\sum_{k=0}^{\infty} \sum_{i=0}^{\infty} n_i n_k \right) = -8\pi D_0 R_0 \left(\sum_{k=0}^{\infty} n_k \right)^2$$

(удобнее оставить индекс k , так как слева у нас тоже k).

Так как суммируем от 0 до ∞ , то пределы больше ставить не будем:

$$\sum \frac{dn_k}{dt} = \frac{d}{dt} (n_k), \quad \frac{d}{dt} \sum n_k = -8\pi D_0 R_0 \left(\sum n_k \right)^2.$$

Разделим переменные:

$$\frac{d \sum n_k}{\left(\sum n_k \right)^2} = -8\pi D_0 R_0 dt.$$

Строго говоря, здесь вариация, а не дифференциал. После интегрирования получаем

$$-\frac{1}{\sum n_k} = -8\pi D_0 R_0 t + c.$$

$t = 0$; $\sum n_k = n_0$ — начальные условия. Отсюда $c = -\frac{1}{n_0}$;

$$-\frac{1}{\sum n_k} = -8\pi D_0 R_0 t - \frac{1}{n_0}; \quad \frac{1}{\sum n_k} = \frac{8\pi D_0 R_0 n_0 t + 1}{n_0}.$$

Общее число частиц в системе в момент времени t рассчитывается по уравнению:

$$\sum n_k = \frac{n_0}{1 + 8\pi D_0 R_0 n_0 t}.$$

1. Общее число частиц зависит от исходного числа частиц. Эта зависимость четко сказывается лишь в первый момент времени t . Когда $n_0 t \gg 1$, то n_0 сокращается и общее число частиц не будет зависеть от их начального числа n_0 .

2. При данной концентрации исходных частиц n_0 сумма зависит от комплекса $D_0 R_0$, а этот комплекс:

$$D_0 R_0 = \frac{kT}{6\pi\eta}.$$

Следовательно, Σn_k не зависит от исходных размеров частиц:

$$\Sigma n_k = \frac{n_0}{1 + \frac{4}{3} \frac{kt}{\eta} n_0 t}.$$

С увеличением вязкости среды сумма Σn_k возрастает, то есть уменьшение числа частиц с ростом вязкости замедляется.

Обычно скорость коагуляции характеризуют временем, в течение которого исходное число частиц уменьшается вдвое. Это время называют временем коагуляции $\tau_{1/2}$.

$$\Sigma n_k = \frac{n_0}{2}; \quad \frac{1}{2} = \frac{1}{1 + 8\pi D_0 R_0 n_0 \tau_{1/2}};$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{8\pi D_0 R_0 n_0}.$$

Подставим $D_0 R_0 = \frac{RT}{6\pi\eta}$:

$$\tau_{1/2} = \frac{3\eta}{4ktn_0}.$$

Время коагуляции растет пропорционально вязкости и обратно пропорционально температуре и исходной концентрации частиц.

Быстрая перекинетическая коагуляция может иметь место при укрупнении мелких пузырьков в оксидном расплаве, когда отсутствуют сильные конвективные токи. Принимая для силикатного расплава вязкость $\eta = 5$ пуаз при температуре $T = 1873$ К, получим

$$\tau_{1/2} = \frac{1,45 \cdot 10^{13}}{n_0}.$$

Анализ этого уравнения показывает, что при исходной концентрации газовых включений в силикатном расплаве $n \approx 10^8$ шт./см³ время коагуляции $\tau_{1/2} = 1,45 \cdot 10^5$ сек ≈ 40 час.

За 40 часов число газовых включений в силикатном расплаве уменьшится вдвое. Следовательно, из оценочных расчетов вытекает, что даже быстрая коагуляция не может обеспечить достаточной скорости укрупнения пузырьков.

7.2. Медленная перекинетическая коагуляция

Медленной называется коагуляция, при которой не каждая встреча частиц приводит к их соединению. Основные уравнения получаются введением множителя α , который характеризует долю встреч, приводящих к соединению частиц ($\alpha < 1$).

В этом случае уравнение для быстрой перекинетической коагуляции можно распространить и на медленную перекинетическую коагуляцию:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{8\pi D_0 R_0 n_0 \alpha}.$$

В настоящее время нет надежных методов расчетов коэффициента α (только для простых ионов, но и необходимы очень сложные расчеты). Обычно значение коэффициента α подбирают эмпирически.

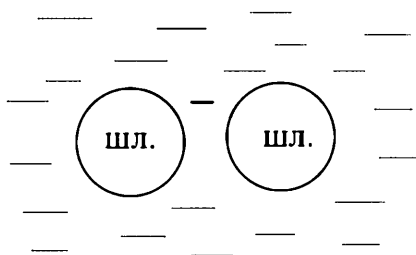


Рис. 7.1. Капельки шлака в расплаве металла

Две жидкие оксидные частицы в расплаве металла обычно соединяются, так как со стороны металла диффузионного двойного слоя не бывает.

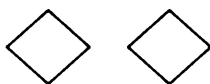


Рис. 7.2. Кристаллические частицы в жидком металле

Если соединяются твердые оксидные частицы в расплаве стали, то так как поверхность непосредственного контакта твердых частиц невелика, потоки разрушают скопления из соприкоснувшихся частиц и коэффициент α меньше, чем для жидких оксидных включений.

7.3. Ортокинетическая коагуляция коллоидов

Это коагуляция, обусловленная силами, действующими преимущественно в одном направлении. Вероятность встреч в одном направлении больше, чем в остальных. Ортокинетическая коагуляция возникает в следующих случаях:

- различные размеры частиц, которые всплывают с разной скоростью;
- различная плотность частиц (жидкая взвесь, газовые пузыри в жидкости).
- различная форма частиц (сферическая или удлиненная).
- наличие конвективных токов в среде.

Различные размеры частиц. В предыдущих выводах мы пренебрегали различиями в размерах частиц, считая их одинаковыми. В общем случае такое приближение некорректно:

$$D_{ij} R_{ij} = D_0 R_0 \left(4 + \left(\sqrt{\frac{R_i}{R_j}} - \sqrt{\frac{R_j}{R_i}} \right)^2 \right).$$

Если частицы по размерам различаются сильно, то выражением в круглых скобках пренебрегать нельзя.

Если соотношение радиусов составляет $r_i/r_j = 10$, то коагуляция ускоряется примерно в 3 раза. Если отношение $r_i/r_j = 100$, то скорость соединения частиц возрастает приблизительно в 26 раз.

Следовательно, наличие частиц различных размеров может заметно ускорить коагуляцию. В практике стекловарения для ускорения вывода из расплава стекла мелких газовых включений широко используется барботаж стеклорасплава крупными газовыми пузырями.

Влияние формы частиц. Имеем частицы одинакового объема, но различной формы:

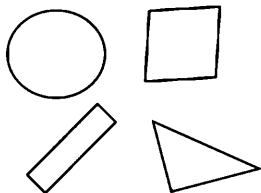


Рис. 7.3. Твердые частицы разной формы

При наличии удлиненных частиц вероятность встречи повышается, так как встречи возможны на большем расстоянии, чем диаметр одинаковых частиц. Но этот эффект невелик. По расчетам Мюллера, когда удлиненные частицы имеют полуоси a и b (эллипсоид вращения), на расстоянии $R = 2r$ вероятность встреч удлиненных частиц составит $2 \ln(2a/b)$. Следовательно, если обычная вероятность равна 2, то в нашем случае она составит 4,5 (при небольшой вытянутости).

Наличие конвекции. Сопоставление вероятности столкновения частиц, обусловленной потоками с градиентом скорости du/dx , со встречами без конвекции проводится по уравнению

$$\frac{W_u}{W_0} = \frac{\eta R_{ij}^3 \frac{du}{dx}}{2kT}.$$

Это соотношение очень сильно зависит от размеров частиц. В частности, для расплава металла при $T = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\eta = 0,05$ пуаз, когда $R_{ij} = 10^{-5}$ см и $du/dx = 1$.

$$\frac{W_u}{W_0} = \frac{0,05 \cdot 10^{-15} \cdot 1}{2 \cdot 1,37 \cdot 10^{-16} \cdot 2 \cdot 10^{-3}} \approx 10^{-4},$$

то есть наличие потоков практически не сказывается на скорости коагуляции.

Но если увеличить R_{ij} до 10^{-3} , то отношение будет иметь порядка сотен, а если $R_{ij} \approx 0,1$ см, то вероятность встреч разноразмерных частиц будет больше в 10^8 раз по сравнению с изомерными частицами.

Поэтому введение в расплав стали грубой взвеси шлака при наличии конвективных токов может сильно ускорить очистку металла от неметаллических включений. В сталеплавильную ванну вводят синтетические шлаки и расплав стали перемешивают.

8. Ликвация в силикатных системах

8.1. Стабильная и метастабильная ликвации

Ликвация — жидкостное фазовое разделение или жидкостная несмешиваемость. В жидкости возникают две фазы. В гомогенной жидкости разделение может произойти, если суммарная энергия разделившихся фаз меньше энергии исходной фазы. Ликвация наблюдается во многих силикатных, в частности бинарных системах: FeO-SiO_2 , MnO-SiO_2 , CaO-SiO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, BaO-SiO_2 , $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ и других.

Причиной ликвации является неоднородное строение исходной фазы. Микронеоднородности могут быть вызваны:

- разной концентрацией компонентов;
- различным координационным состоянием катионов;
- структурной неоднородностью;
- различием энергий связи компонентов и т. д.

Бывает стабильная и метастабильная ликвация.

Стабильная ликвация наблюдается при температурах выше температуры ликвидуса. При снижении температуры ниже критической исходный расплав распадается на две фазы (рис. 8.1).

Линия *bcd* характеризует состав одной фазы, линия *def* — состав второй фазы.

При температуре ниже уровня линии *bf* имеем расплав состава *ab* и кристаллы чистого компонента *B*.

Вязкость расплавов при больших температурах, как правило, низка и гетерофазная система из двух фаз быстро разделяется на два слоя — расслаивается. Сверху собирается жидкость с меньшей плотностью.

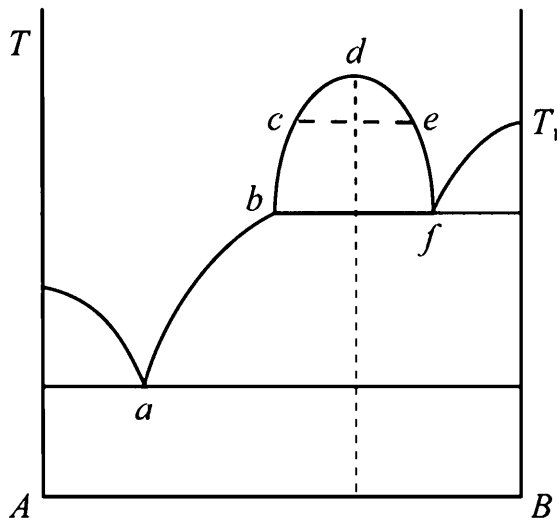


Рис. 8.1. Диаграмма состояния двойной системы со стабильной ликвацией

В системах, склонных к стеклообразованию, закономерности жидкостного фазового разделения в жидкостях, находящихся в метастабильном состоянии, должны быть такими же, как в надликвидусной области. В подликвидусной области фазовое разделение может наблюдаться даже в том случае, если в системе отсутствует стабильная ликвация. Метастабильная ликвация наблюдается при температурах ниже температуры солидуса (рис. 8.2).

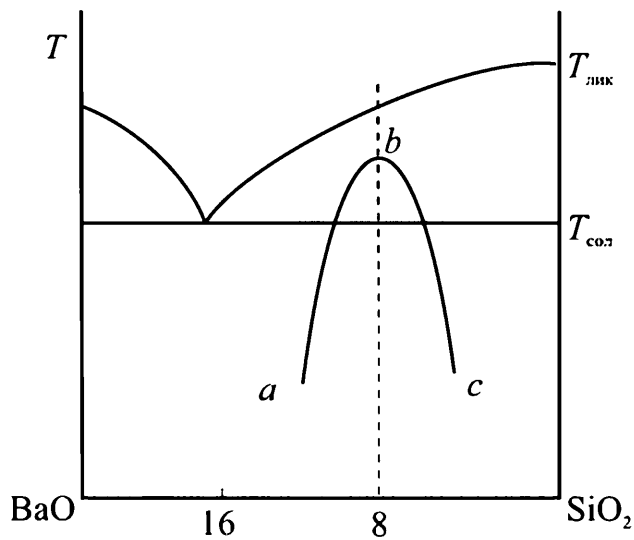


Рис. 8.2. Метастабильная ликвация в системе BaO-SiO₂

При $T < T_{кр}$ система распадается на две фазы:

ab — состав одной фазы;

bc — состав второй фазы.

Ликвидусная кривая может иметь над областью метастабильной ликвации характерный изгиб, проявляющийся, например, на фазовой диаграмме двухкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.

С точки зрения термодинамики между стабильной и метастабильной ликвациями нет различий. Однако кинетика явлений сильно различается. Разделение на две фазы связано с взаимным перемещением компонентов. Из-за более низких температур скорость фазового разделения для метастабильной ликвации на несколько порядков величины ниже, чем для стабильной ликвации. Метастабильная ликвация приводит не к расслаиванию, а к фазовому разделению. В этом случае двухфазное стекло представляет собой микронеоднородный материал, состоящий из двух равномерно распределенных относительно друг друга разных веществ с различными свойствами.

Диаметр дисперсных образований составляет несколько десятков и сотен, редко — тысяч нанометров. Форма частиц зависит от состава и механизма распада. Из-за малых размеров фазовых образований двухфазное стекло может быть полностью прозрачным или лишь слегка опалесцирующим.

Силикатное стекло будет гомогенным только в тех случаях, когда отдельные структурные элементы согласуются между собой и способны образовывать непрерывную гомогенную структуру. Структуроопределяющим элементом в силикатных стеклах является тетраэдр SiO_4 . Другие катионы также стремятся окружить себя определенным количеством атомов кислорода, т. е. создать характерную для данного элемента кислородную оболочку (MeO_x — кислородные полиэдры).

Если по размерам и кристаллохимическим характеристикам тетраэдры SiO_4 и полиэдры MeO_x могут образовывать непрерывную структуру, то стекло останется гомогенным. Способность образовывать полиэдры MeO_x связана с прочностью связей $\text{Me}-\text{O}$. Чем прочнее связь, тем ярче выражено стремление катионов окружить себя независимой кислородной оболочкой и тем ярче выражено стремление к ликвации. Количественно прочность связи можно выразить отношением заряда катиона к его радиусу — это ионный потенциал (z/r_k) (табл. 8.1):

$\frac{z}{r_k}$ — ионный потенциал; $\frac{z}{r_k^2}$ — сила поля катиона.

Таблица 8.1

Ионный потенциал некоторых компонентов

Вид ликвации	Катион	Z/r_k
Нет ликвации	Cs, Rb, K	0,61–0,75
Метастабильная	Na, Li, Ba	1,02–1,40
Стабильная	Sr, Ca, Mg	1,57–2,50

8.2. Термодинамика процессов ликвации.
Энергия взаимобмена

Стабильное состояние, возникающее после разделения компонентов, соответствует минимальной энергии Гиббса:

G_{\min} — устойчивое состояние системы.

Найдем энергию Гиббса идеального и реального бинарных растворов. Изменение энергии Гиббса при образовании раствора из исходных компонентов рассчитывается по классическому уравнению (при $T = \text{const}$):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где ΔH и ΔS — соответственно изменение энтальпии и энтропии при образовании раствора.

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V.$$

Изменение внутренней энергии при образовании раствора найдем по разности

$$\Delta U = U_{\text{р-р}} - U_{\text{исх}}.$$

Рассчитаем изменение внутренней энергии при образовании раствора. Рассмотрим систему из двух компонентов: А и В.

Обозначим:

N_1 — мольная доля компонента A ;

N_2 — мольная доля компонента B . Для бинарного раствора $N_1 + N_2 = 1$;

z — координационное число. Будем считать, что $z_1 = z_2 = z$;

N_0 — число Авогадро;

$z \cdot N_0$ — число мест для образования связей между частицами в моле вещества;

$\frac{z \cdot N_0}{2}$ — число контактов (число общих связей);

$\frac{z \cdot N_0}{2} N_1$ — число общих связей, образованных частицами первого сорта;

$h_{11} = \frac{z \cdot N_0}{2} \cdot N_1 \cdot N_1$ — число связей частиц A с частицами A (так как

их доля в ближнем окружении N_1);

$h_{22} = \frac{z \cdot N_0}{2} N_2^2$ — число связей частиц B с себе подобными.

При расчете числа разноименных контактов учтем, что контакт первой частицы со второй равноценен контакту второй частицы с первой. Поэтому число разноименных контактов находится как удвоенное произведение:

$$h_{12} = \frac{z \cdot N_0}{2} 2 N_1 \cdot N_2.$$

ε_{ii} , ε_{jj} , ε_{ij} — энергии связи между частицами (рис. 8.3).

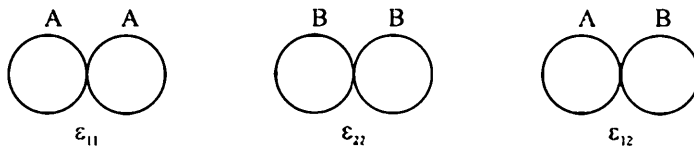


Рис. 8.3. Схемы парных контактов частиц в бинарном расплаве

$$U_{\text{р-р}} = \frac{z \cdot N_0}{2} N_1^2 \cdot \varepsilon_{11} + \frac{z \cdot N_0}{2} N_2^2 \cdot \varepsilon_{22} + z \cdot N_0 N_1 N_2 \cdot \varepsilon_{12};$$

$$N_1 = 1; N_2 = 0. \quad U_{11} = \frac{z \cdot N_0}{2} N_1^2 \cdot \varepsilon_{11} = \frac{z \cdot N_0}{2} \varepsilon_{11}.$$

$$N_1 = 0; N_2 = 1. \quad U_{22} = \frac{z \cdot N_0}{2} \varepsilon_{22}.$$

Суммарная энергия чистых компонентов до смешения с учетом их мольного содержания в растворе составит:

$$U_{\text{исх}} = U_{11} N_1 + U_{22} N_2 = \frac{z \cdot N_0}{2} N_1 \varepsilon_{11} + \frac{z \cdot N_0}{2} N_2 \varepsilon_{22}.$$

Найдем изменение внутренней энергии:

$$\Delta U = \frac{z \cdot N_0}{2} N_1 \varepsilon_{11} (N_1 - 1) + \frac{z \cdot N_0}{2} N_2 \varepsilon_{22} (N_2 - 1) + z \cdot N_0 N_1 N_2 \varepsilon_{12}.$$

Учтем, что $(N_1 - 1) = -N_2$, $(N_2 - 1) = -N_1$.

$$\Delta U = z \cdot N_0 N_1 N_2 \left(\varepsilon_{12} - \frac{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}}{2} \right).$$

Если размеры частиц близки, то мольный объем при смешении не меняется.

$$V_1 = V_2; \quad \Delta V = 0; \quad \Delta U = \Delta H;$$

$$\Delta H = z \cdot N_0 N_1 N_2 \left(\varepsilon_{12} - \frac{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}}{2} \right).$$

Введем понятие энергии взаимообмена Q_{12} .

Q_{12} — параметр взаимодействия, зависящий от свойств системы.

$$\Delta H = N_1 \cdot N_2 \cdot Q_{12}; \quad Q_{12} = z \cdot N_0 \left(\varepsilon_{12} - \frac{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}}{2} \right).$$

Знак ΔH зависит от знака энергии взаимообмена.

$Q_{12} > 0$; $\varepsilon_{12} > \frac{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}}{2}$ — разноименные связи сильнее. $\Delta H > 0$ во всем интервале составов.

$Q_{12} < 0$; $\varepsilon_{12} < \frac{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}}{2}$ — взаимодействие в растворе слабее, чем в чистых компонентах, $\Delta H < 0$.

8.3. Энергия Гиббса идеального раствора

Раствор называется идеальным:

- если размеры всех частиц одинаковы;
- энергия взаимодействия одноименных и разноименных частиц совпадают.

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \varepsilon_{12}; \quad Q_{12} = 0; \quad \Delta U = 0; \quad \Delta V = 0; \quad \Delta H = 0;$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -T\Delta S.$$

Изменение энергии Гиббса при образовании идеального раствора обусловлено только изменением энтропии.

Найдем изменение энтропии при образовании идеального раствора $\Delta S_{\text{н.р-р}}$

M_1 — число молекул первого компонента.

M_2 — число молекул второго компонента.

N_0 — число Авогадро.

$n_1 = M_1/N_0$ — число молей первого компонента.

$n_2 = M_2/N_0$ — число молей второго компонента.

S_1^0 и S_2^0 — молярные энтропии чистых компонентов.

$$S_{\text{исх}} = n_1 S_1^0 + n_2 S_2^0 = k \cdot \ln W_{\text{исх}}.$$

$$S_{\text{р-ра}} = n_1 S_1^0 + n_2 S_2^0 + \Delta S_{\text{смеш}} = k \cdot \ln W_{\text{р-ра}}.$$

$$S = k \cdot \ln W; W = \frac{N!}{\prod N_i!}; \Delta S = \Delta S_{\text{p-ра}} - \Delta S_{\text{исх}}.$$

$$\Delta S = \frac{W_{\text{p-ра}}}{W_{\text{исх}}}; \Delta S = k \ln \frac{(M_1 + M_2)!}{M_1! \cdot M_2!},$$

где $(M_1 + M_2)!$ — общее число перестановок частиц между собой. Делением на произведение $M_1! \cdot M_2!$ исключаются перестановки одинаковых частиц.

Воспользуемся формулой Стирлинга (справедливой для больших чисел):

$$\ln x! = x \cdot \ln x - x.$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= k((M_1 + M_2) \ln(M_1 + M_2) - (M_1 + M_2) - \\ &\quad - M_1 \ln M_1 + M_1 - M_2 \ln M_2 + M_2) = \\ &= -k \left(M_1 \ln \frac{M_1}{M_1 + M_2} + M_2 \ln \frac{M_2}{M_1 + M_2} \right); \end{aligned}$$

$$M_1 = n_1 \cdot N_0; M_2 = n_2 \cdot N_0; n — \text{число молей}; k \cdot N_0 = R;$$

$$\begin{aligned} \frac{M_1}{M_1 + M_2} &= N_1; \quad \frac{M_2}{M_1 + M_2} = N_2; \\ \Delta S &= -R(n_1 \cdot \ln N_1 + n_2 \cdot \ln N_2); \end{aligned}$$

$\Delta S > 0$, так как $N_1 < 1$ и $N_2 < 1$;

$$\begin{aligned} S_{\text{p-ра}} &= n_1 S_1^0 + n_2 S_2^0 - R(n_1 \cdot \ln N_1 + n_2 \cdot \ln N_2); \\ \overline{S}_1 &= \left(\frac{dS_{\text{p-ра}}}{dn_1} \right) n_2 = S_1^0 - R \cdot \ln N_1; \end{aligned}$$

$$H_{\text{p-р}} = n_1 H_1^0 + n_2 H_2^0; \overline{H}_1 = \left(\frac{dH_{\text{p-р}}}{dn_1} \right) n_2 = H_1^0;$$

$$\mu_i = \overline{H}_i - T \cdot \overline{S}_i = H_i^0 - T \cdot S_i^0 + RT \ln N_i;$$

Для идеального раствора: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i$;

В общем случае:

$$\mu_i = \left(\frac{dG_{p-p}}{dn_i} \right)_{p, T, n_j \neq n_i}; \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i.$$

Для идеального раствора активность компонента равна его мольной доле: $a_i = N_i$. Найдем энергию Гиббса идеального раствора:

$$G_{p-p} = \mu_1 \cdot N_1 + \mu_2 \cdot N_2;$$

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln N_1; \quad \mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln N_2;$$

$$G_{и.р-р} = (\mu_1^0 + RT \ln N_1) N_1 + (\mu_2^0 + RT \ln N_2) N_2;$$

$$G_{и.р-р} = (\mu_1^0 N_1 + \mu_2^0 N_2) + RT(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2).$$

Слагаемое $(\mu_1^0 N_1 + \mu_2^0 N_2) = a$ меняется линейно с составом раствора (рис. 8.4).

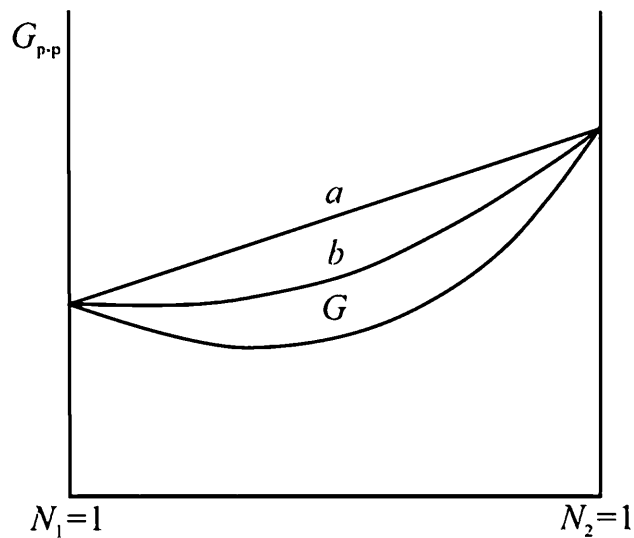


Рис. 8.4. Изменение с составом энергии Гиббса идеального раствора

Слагаемое $RT(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2) = b < 0$ и, следовательно, расположено ниже зависимости $a = a(N_2)$.

При образовании идеального раствора на зависимости $G_{p-p} = f(N_2)$ выявляется один минимум, соответствующий устойчивому состоянию (или составу) системы. Поэтому ликвация — равновесное сосуществование двух различных растворов — в данном случае невозможна.

8.4. Энергия Гиббса регулярного раствора (реального раствора)

Регулярным называется раствор, удовлетворяющий следующим условиям:

- размеры частиц практически одинаковы;
- энергии взаимодействия между одноименными и разноименными частицами не равны: $\epsilon_{12} \neq \frac{\epsilon_{11} + \epsilon_{22}}{2}$.

Требованиям регулярного раствора отвечает большой класс реальных растворов. Образование регулярного раствора сопровождается тепловым эффектом. Однако различие в энергиях связи должно быть небольшим, чтобы энергии теплового движения было достаточно для исключения какого-либо упорядочения частиц в растворе. Поскольку упорядоченности частиц нет, то изменение энтропии при смешении компонентов регулярного раствора находят так же, как для идеального раствора. Учтем тепловой эффект при образовании регулярного раствора.

$$Q_{12} = z \cdot N_0 \left(\epsilon_{12} - \frac{\epsilon_{11} + \epsilon_{22}}{2} \right) \neq 0; \Delta H_{p-p} = Q_{12} \cdot N_1 \cdot N_2.$$

$$\Delta G_{p-p} = \Delta H_{p-p} - T \cdot \Delta S_{p-p}; \Delta G_{p-p} = G_{p-p} - G_{исх}.$$

$$G_{p-p} = G_{исх} - T \cdot \Delta S_{p-p} + \Delta H_{p-p}.$$

В соответствии с прежними обозначениями $G_{p-p} = a + b + c$;

$G_{исх} = (\mu_1^0 N_1 + \mu_2^0 N_2) = a$ — стандартные состояния компонентов регулярного и идеального растворов совпадают.

$$-T \cdot \Delta S = RT(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2) = b ;$$

$$\Delta H_{p-p} = Q_{12} \cdot N_1 \cdot N_2 = c.$$

Энергия Гиббса регулярного раствора составит

$$G_{рег.р-р} = (\mu_1^0 N_1 + \mu_2^0 N_2) + RT(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2) + Q_{12} N_1 N_2 .$$

В отличие от энергии Гиббса идеального раствора появляется третье слагаемое, представляющее собой тепловой эффект ΔH_{p-p} при образовании реального раствора: $Q_{12} \cdot N_1 \cdot N_2 = c$.

Выделяют два случая:

$$1. Q_{12} < 0; \quad c < 0; \quad \varepsilon_{12} < \frac{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}}{2} .$$

Связи в растворе слабее, чем в чистых компонентах (рис. 8.5).

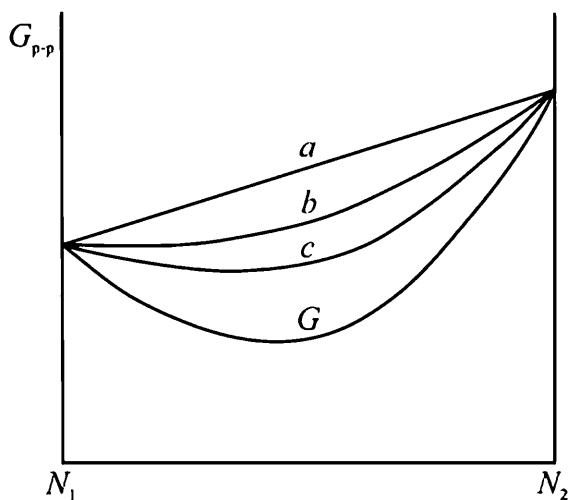


Рис. 8.5. Изменение энергии Гиббса при относительно слабом взаимодействии разноименных компонентов

Система устойчива, гомогенна, ликвация (фазовое разделение) невозможна. Имеем один минимум, устойчивому состоянию отвечает один раствор.

$$2. Q_{12} > 0; \quad c > 0; \quad \varepsilon_{12} > \frac{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}}{2}.$$

В растворе связи разноименных частиц сильнее по сравнению с взаимодействием чистых компонентов. В расплаве возникают области, в которых преобладают разноименные связи (рис. 8.6).

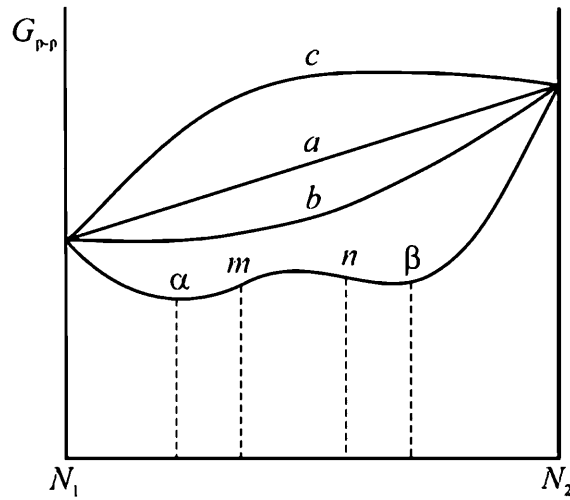


Рис. 8.6. Изменение энергии Гиббса раствора с составом при образовании прочных контактов разноименных частиц

Термодинамически устойчивым состоянием в случае формирования в растворе связей более прочных, чем в чистых компонентах, оказывается фазовое разделение исходного расплава на две жидкости. Их составы определяются температурой и концентрацией исходного расплава. Исходная жидкость распадается на две жидкие фазы, обогащенные разными компонентами.

α и β — точки минимума, соответствующие равновесным составам фаз после ликвации.

m и n — точки перегиба линии зависимости $G_{p-p} = G_{p-p}(N_2)$.

Критические параметры находятся из соотношений:

$$\frac{\partial G}{\partial N_2} = 0 \text{ — определяем координаты точек минимума } \alpha, \beta;$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial N_2^2} = 0 \text{ — находим положение точек перегиба } m, n.$$

Кривые $G = G(N_2)$ строятся для разных температур, и по положениям точек α и β находят область расслаивания (рис. 8.7).

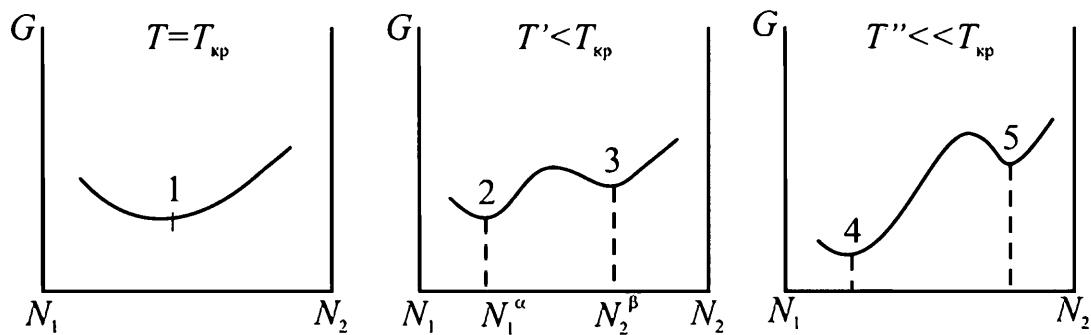


Рис. 8.7. Влияние температуры на зависимость энергии Гиббса от состава бинарного расплава

По полученным данным строим график зависимости $T = T(N_2)$, называемый куполом ликвации (рис. 8.8).

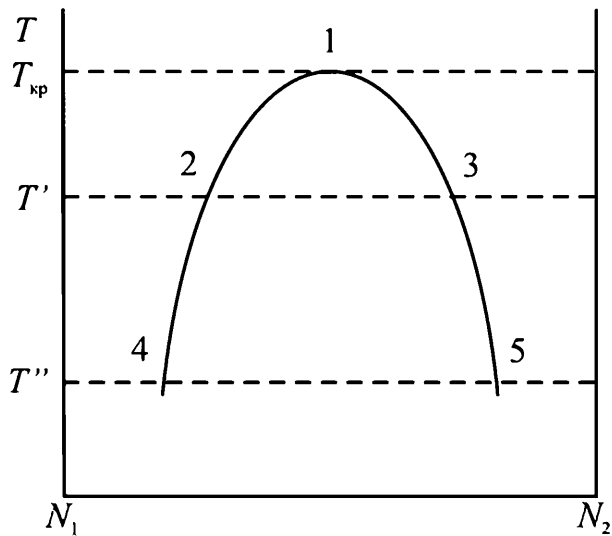


Рис. 8.8. Купол ликвации в двойной системе

8.5. Бинодальный и спинодальный механизмы распада

Механизм ликвации зависит от расположения исходного состава по отношению к куполу ликвации (рис. 8.9).

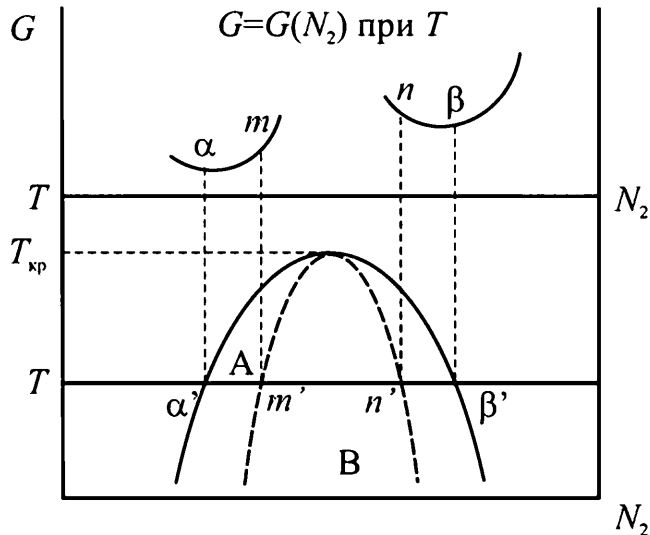


Рис. 8.9. Выявление зон бинодального и спинодального распада исходного расплава

Точки, которые определяют положение сплошной линии, α и β .

Вершина купола ликвации соответствует критической температуре $T_{кр}$.

$T > T_{кр}$ — компоненты смешиваются во всех соотношениях.

$T < T_{кр}$ — в определенном интервале концентраций между минимумами на кривой $G = G(N)$ расположена область несмешиваемости.

Область A : образование новых фаз происходит путем нуклеации, т. е. образования и последующего роста зародышей. Это область бинодального распада (от лат. *bi...* — приставка, обозначающая две части или два признака).

Область B : реализуется механизм спинодального распада (от лат. *spina* — хребет).

A — метастабильная зона, B — нестабильная зона.

Сплошная граница называется бинодалью или фазовой границей. Она определяет составы возникающих фаз.

Пунктирная линия — спиновальная граница или просто спинодаль. Механизм разделения исходной фазы на две новые фазы выше и ниже спинодали различен.

В спиновальной области происходит произвольное разделение исходного стекла на две стекловидные фазы (рис. 8.10). Межфазные границы первоначально размыты, но постепенно очерчиваются. Составы фаз меняются со временем, пока не достигнут равновесных значений. Равновесные составы фаз отвечают точкам α' и β' . Выделившиеся образования имеют форму извилистых частиц и способны к взаимосвязыванию в подвижный трехмерный каркас. При спиновальном механизме отсутствуют ограничения на образование второй фазы, поэтому структура ликвирующего стекла представляет собой взаимно проникающие образования неопределенной формы.

В бинодальной области A расплав может распадаться на две фазы (рис. 8.10) только при наличии зародышей, достигших критического размера $r_{кр}$.

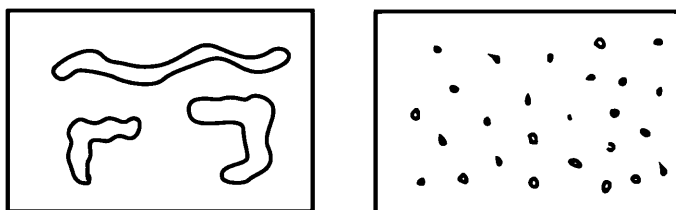


Рис. 8.10. Структура стекла после спиновального и бинодального распада

Нуклеационный механизм реализуется в области A , так как состав одной из ликвирующих фаз в этой области сильно отличается от исходного состава. Поэтому здесь решающее значение имеют флуктуации, возникающие в исходном расплаве. В бинодальной области состав зародыша новой фазы отличается от равновесного, но это отличие от равновесной концентрации гораздо меньше, чем при спиновальном механизме (рис. 8.11). На первой стадии ликвации составы матрицы и образовавшейся фазы постепенно приближаются к равновесным, определяемым положением купола ликвации. На второй стадии протекает укрупнение образовавшихся частиц. Движущая сила процесса — разность химических потенциалов вещества в капельках различного размера.

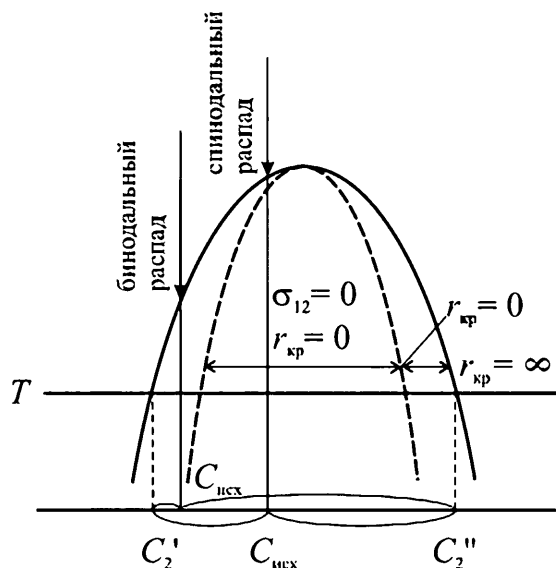


Рис. 8.11. Влияние состава исходного расплава на механизм ликвации

В спинодальной области составы новых фаз примерно равноудалены от исходного состава, межфазное натяжение $\sigma_{12} = 0$. Следовательно, нет затруднений для образования новых фаз, так как радиус критического зародыша равен нулю.

При бинодальном распаде одна из фаз сильно отличается по составу от исходной фазы. В бинодальной области для образования новой фазы необходимо преодолеть потенциальный барьер ΔG , т.е. нужна избыточная энергия при образовании критического зародыша (рис. 8.12).

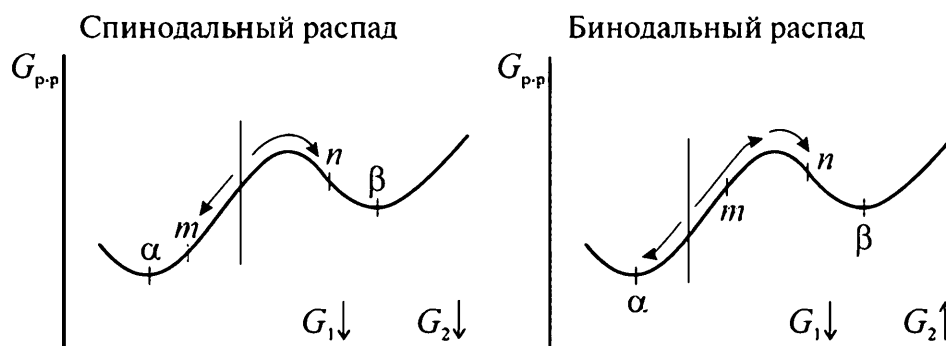


Рис. 8.12. Изменение энергии Гиббса фаз при различных механизмах распада

Системе необходимо образование флуктуаций новой фазы при бинодальном распаде, поэтому здесь действуют те же законы, что при кристаллизации, т. е. стекло ликвирует только при появлении критических зародышей. Для каждого состава и температуры характерны свои критические радиусы. При выдержке стекла в области бинодального распада происходит пережидкостная конденсация. Из-за повышенной энергии атомов в мелких капельках эти капельки растворяются и уменьшают свои размеры, а крупные частицы увеличиваются в размерах. Однако из-за малой скорости диффузии этот процесс протекает достаточно долго.

$$RT \cdot \ln \frac{a_r}{a_\infty} = \frac{2\sigma V}{r}.$$

Здесь $a_r > a_\infty$ — активность атомов возрастает с увеличением дисперсности частиц. При $r < 500$ нм активность нарастает очень резко. Мелкие частицы должны исчезнуть. Теоретически процесс укрупнения прекратится лишь тогда, когда останется одна капля бесконечного радиуса. Однако из-за малой скорости диффузии процесс идет бесконечно долго.

Свойства двухфазных стекол зависят от свойств и взаимного расположения сосуществующих фаз. Стекла капельной структуры — замкнутые шарообразные области одной фазы находятся в матрице другой фазы. Стекла двухкаркасной структуры — имеются две взаимопроникающие непрерывные фазы.

Характер структуры ликвирующего стекла зависит от соотношения объемов фаз: если объемы фаз близки, то структура должна быть двухкаркасной, если объемы резко отличаются — капельной. Если объем меньшей по объему фазы составляет 20–30 %, характер структуры определяется, в первую очередь, температурно-временным режимом тепловой обработки расплава в области фазового разделения.

8.6. Влияние природы катиона на ликвацию силикатных боратных систем

Положение и параметры бинодали и спинодали зависят от природы оксидов (рис. 8.13).

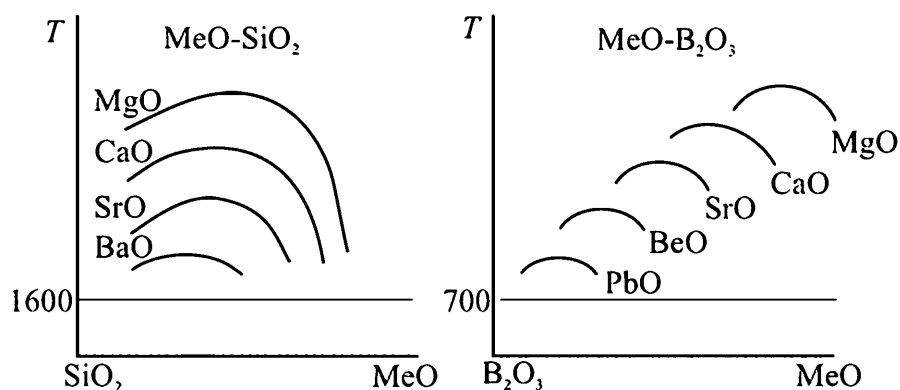


Рис. 8.13. Метастабильная ликвация в силикатных и боратных двойных стеклах

Ликвирующая способность возрастает с уменьшением радиуса катиона, т. е. с увеличением электростатического поля иона. Эта особенность соблюдается и в тройных системах (рис. 8.14).

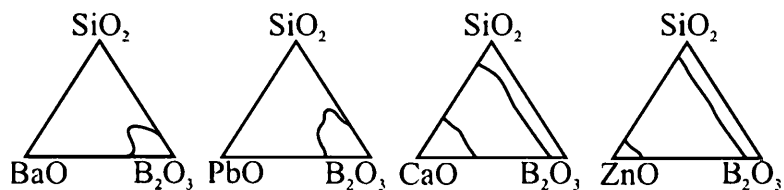
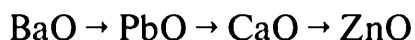


Рис. 8.14. Области метастабильной ликвации в тройных системах MeO-B₂O₃-SiO₂

Увеличение ликвирующей способности оксидов происходит в ряду



Система Na₂O-B₂O₃-SiO₂ представлена на рис. 8.15.

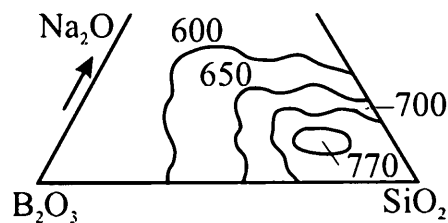


Рис. 8.15. Метастабильная ликвация в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Причина ликвации — несовместимость группировок тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и треугольников $[\text{BO}_3]$. При содержании $\text{Na}_2\text{O} > 20\%$ ликвация исчезает, так как Na_2O переводит бор в четверную координацию и образуется единая кремнеборокислородная сетка стекла.

Ликвирующая способность зависит от силы поля катиона. Чем меньше радиус катиона r , тем выше ликвирующая способность (рис. 8.16).

Сила поля пропорциональна $\frac{z}{r^2}$:

$$\Delta = f\left(\frac{z}{r^2}\right),$$

где Δ — ширина купола ликвации при $T = \frac{T_{\text{кр}}}{2}$; z — заряд катиона.

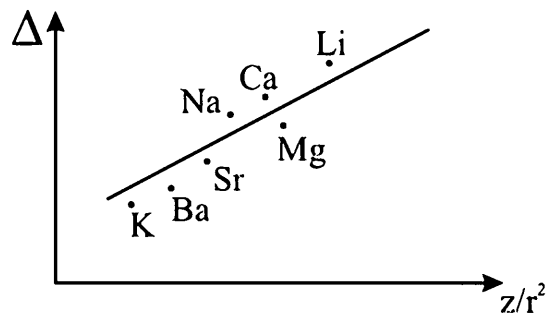


Рис. 8.16. Влияние природы катионов на ширину купола ликвации

При ликвации бинарных силикатных расплавов происходит деление на две фазы. Одна фаза — это высококремнеземистая стеклофаза, близкая по составу к кварцевому стеклу. Для этого стекла характерна

каркасная структура и предельно высокая степень полимеризации. Для разных бинарных систем состав этой фазы примерно одинаковый. Вторая фаза содержит относительно много катионов-модификаторов. Она имеет цепочечную или слоистую структуру и низкую степень полимеризации. Состав фазы, обогащенной катионами-модификаторами, специфичен для разных бинарных силикатных расплавов. Она имеет разное содержание кремнезема и разную структуру для различных бинарных систем Me_2O (MeO)- SiO_2 .

Ликвация используется при получении стекол с повышенной химической устойчивостью. Так, в стекле пирекс химически малоустойчивая фаза изолируется в каплевидной фазе. Ликвирующие стекла используют для получения молекулярных сит. Для этого стекла подвергают промывке кислотами, вымывающими натрий-боратную составляющую. Остается скелет, близкий по составу к кварцу. При получении глушенных стекол стараются избегать применения фторидов, так как они вредны для здоровья. Поэтому для получения глушенных стекол используют ликвацию. В стеклах системы Me_2O - CaO - MgO - SiO_2 с добавками Al_2O_3 выделяются мелкие капельки ликватов, показатель преломления которых отличается от матрицы. Происходит сильное рассеяние света и возникает эффект глушения.

8.7. Технология кварцойдного стекла

Этот вид стекла, которое называют также викором, по своим физико-химическим свойствам незначительно уступает кварцевому стеклу. Так, температурный коэффициент линейного расширения кварцойдного стекла составляет $7,5 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹, а температура начала размягчения соответствует 1400 °С. Однако его температуры варки и выработки намного ниже в сравнении с аналогичными температурами кварцевого стекла. Технология производства обычного кварцевого стекла требует повышенных температур варки (1900–2150 °С).

Значительное снижение температуры варки до 1480–1500 °С достигается за счет разработки оригинальной технологии, включающей фазовое разделение стекла. Вначале варят исходное боросиликатное стекло состава, мас. %: SiO_2 — 60–80; B_2O_3 —18–30; Na_2O — 4–12.

Полученное стекло подвергают длительной термической обработке (время выдержки — до трех суток, температура — 525–650 °С). При этих температурах стекло ликвирует (разделяется) на две стекловидные фазы: одна преимущественно состоит из диоксида кремния, другая — содержит главным образом оксиды Na_2O и B_2O_3 . После этого стекло подвергают химической обработке путем воздействия на него смесью растворов соляной HCl и серной H_2SO_4 кислот при температуре 100 °С.

В результате этой обработки химически неустойчивая натриево-боратная фаза растворяется и вымывается из стекла. Остаточное стекло по своему составу приближается к кварцевому стеклу, оно содержит, мас. %: SiO_2 —90–96; B_2O_3 —3,5–7,0; Na_2O — до 1. Однако стекло непосредственно после химической обработки становится пористым. С целью удаления пор и придания стеклу монолитности и прозрачности его «кварцуют» — подвергают вторичной термической обработке при температурах 800–900 °С, при которых идет процесс спекания стекла. Длительная выдержка при температурах спекания вызывает смыкание (растворение) пор, приближая технические свойства кварцоидного стекла к характерным для кварцевого стекла. Кварцоидные стекла предназначены для получения тонкостенной химической посуды, трубок, пробирок и других изделий с повышенной химической устойчивостью и термической стойкостью.

8.8. Методы изучения ликвации

Электронная микроскопия. На свежий скол образца в вакууме напыляют углеродную реплику, которая повторяет рельеф поверхности стекла (рис. 8.17). Толщина углеродной реплики 3–20 нм.

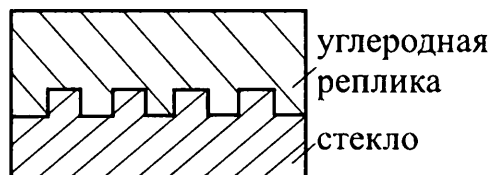


Рис. 8.17. Схема слоя углерода, нанесенного на стекло

На углеродную реплику наносят желатин. Желатин вместе с репликой механически отделяют от стекла и помещают в воду. Желатин растворяется в воде, а углеродную реплику отлавливают медной сеточкой, сушат и помещают в электронный микроскоп. Получают снимок рельефа. По снимку можно определить форму ликвирующих частиц и их количество на единице поверхности (рис. 8.18).

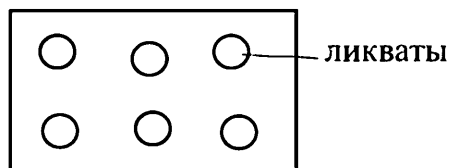


Рис. 8.18. Выявление формы и размеров ликвирующей фазы в стекле

Полученную поверхностную концентрацию ликватных образований пересчитывают на объемную концентрацию ликватов в стекле.

Метод определения диаграмм ликвации. Образцы стекла различного состава выдерживают при разных температурах, а затем резко охлаждают. Полученные после закалки образцы просматривают под обычным микроскопом. Купол ликвации определяют по температурам, выше которых стекло прозрачно, а ниже — стекло либо опалесцирует, либо становится глушеным или матовым.

Метод определения составов ликвирующих фаз (для стабильной ликвации). При температурах больше температуры ликвидуса, вязкость низкая. Поэтому расплав расслаивается на две жидкости: сверху с меньшей плотностью, снизу — с большей. После охлаждения кусок разбивают, фазы отделяют и определяют их химический состав.

9. Элементы термодинамики необратимых процессов

При описании скоростей различных процессов помимо классических методов используют также нетрадиционные подходы дополняющих анализ кинетики химических взаимодействий:

- метод неравновесной термодинамики или термодинамики необратимых процессов.
- метод абсолютных скоростей реакций или метод переходного состояния.

В некоторых случаях дисперсные материалы участвуют в стационарных процессах передачи тепла. Так, пеностекло, структура которого представлена микропузырями, является самым эффективным современным теплоизоляционным материалом. Особенности протекания таких стационарных процессов можно описать с помощью неравновесной термодинамики.

9.1. Основные сведения классической термодинамики

Рассмотрение неравновесной термодинамики предварим кратким обзором основных законов обычной термодинамики. Классическая термодинамика решает два вопроса:

1. Определяет направление процессов в неравновесных системах;
2. Определяет равновесное состояние систем — состав газа, равновесное давление и т. д.

О скоростях процессов обычная термодинамика никаких сведений не дает, так как в термодинамических уравнениях время нигде не фигурирует. Неотъемлемым свойством материи является движение; оно

неуничтожимо, как и материя. Движение материи проявляется в разных формах, которые переходят одна в другую. Мерой движения материи является энергия. Энергия не создается и не разрушается; при всех процессах и явлениях суммарная энергия всех частей материальной системы, участвующих в данном процессе, не увеличивается, не уменьшается, оставаясь постоянной. Этот закон применим как к явлениям, протекающим в сколько угодно больших телах, представляющих совокупность огромного числа молекул, так и к явлениям, происходящим с участием одной или нескольких молекул. Так, при превращении электрического тока в энергию хаотичного молекулярного движения всегда один Дж электрической энергии превращается в 0,239 ккал энергии молекулярного движения.

Основной прием, который используется в термодинамике, состоит в том, что из всего материального мира выделяют одно или несколько тел и рассматривают их взаимодействие с остальными телами. Тело, выбранное как объект исследований, называется системой, а все остальные тела — окружающей средой. Термодинамика изучает взаимодействие системы с окружающей средой.

Это взаимодействие системы с внешней средой сводится к обмену веществом или энергией. Взаимодействие называется термодинамическим, если система не обменивается массой. Обмен происходит, но такой, что если бы обмена не было, то ничего бы не изменилось, обмен не нарушает химического состава систем. Термодинамическая система обменивается только энергией с внешней средой. Этот обмен может происходить в виде тепла или работы. Теплота и работа характеризуют разные формы движения материи и связанные с ним формы перехода энергии от одного тела к другому. В первую группу входит только одна форма перехода движения — путем хаотических столкновений молекул двух соприкасающихся тел, т. е. путем теплопроводности (одновременно излучения). Вторая группа включает различные формы перехода движения, общей чертой которых является направленное перемещение очень большого числа молекул (макроскопических масс) под действием каких-либо сил. Общей мерой передаваемого таким способом движения является работа. Теплота и работа характеризуют количественно и качественно две различные формы передачи движения от одной части материального мира к другой.

В общем случае первый закон термодинамики утверждает, что подводимое к системе тепло расходуется на увеличение внутренней энергии системы и совершение системой работы:

$$Q = \Delta U + A.$$

Для бесконечно малого процесса

$$\delta Q = dU + \delta A.$$

Как правило, работа δA совершается системой против внешнего давления.

$$\delta Q = dU + PdV,$$

где V и T — независимые переменные.

Для расширения возможностей термодинамического анализа вводят энтальпию H :

$$H = U + PV;$$

$$dH = dU + PdV + VdP;$$

$$dH = \delta Q + VdP.$$

Это — первый закон термодинамики, выраженный через энтальпию.

Каждое термодинамическое свойство является характеристикой большого количества частиц. Термодинамическая система должна состоять из значительного числа частиц (10^6 и более), чтобы к ним можно было применить статистические законы. Важно, чтобы этих частиц было достаточно много.

Так как мы не можем описать поведение каждого из всех атомов или молекул термодинамической системы, то вводятся вероятностные законы. Эти законы — истина при большом числе аналогичных исходов поведения частиц. С другой стороны, в систему нужно включать те тела, взаимодействие между которыми изучено.

Температура — характеризует среднюю кинетическую энергию значительного набора частиц.

Давление — это среднее количество движения, передаваемое частицами стенкам.

Энтропия — характеризует упорядоченность в расположении частиц.

Для чистого кристаллического вещества при температуре T_0 все атомы имеют нулевую энергию $\varepsilon_0 = \frac{h\nu}{2}$. Поэтому такие атомы нераз-

личимы между собой. Реализовать такое состояние можно только при расположении всех атомов в узлах кристаллической решетки.

Число способов, которыми можно реализовать любое термодинамическое состояние системы, называется термодинамической вероятностью.

$W = 1$ — термодинамическая вероятность расположения частиц в идеальном кристалле. Замена атомов местами не меняет картины, так как все частицы одинаковы.

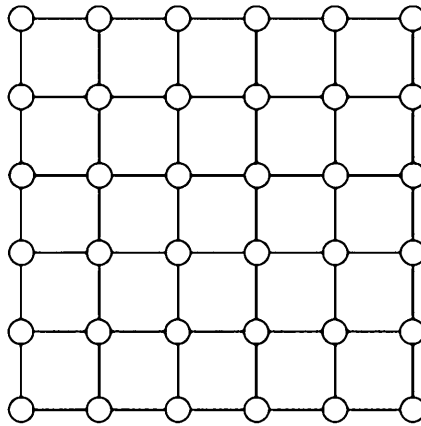


Рис. 9.1. Расположение атомов в узлах кристаллической решетки при абсолютном нуле температур

При нагревании вещества возрастает энергия, и при определенной температуре частицы могут выходить из узлов решетки. Как только температура $T \neq 0$, появляется распределение частиц по энергиям. В этом случае смена частиц местами дает новые микросостояния системы и термодинамическая вероятность нового состояния системы $W \neq 1$.

Поэтому термодинамическую вероятность рассматривают как количественную характеристику беспорядка в расположении частиц. Но так как сама термодинамическая вероятность выражается очень большими числами, то пользуются энтропией, которую рассчитывают через логарифм термодинамической вероятности:

$$S = k \cdot \ln W,$$

здесь k — постоянная Больцмана.

Обобщение большого опыта, накопленного человечеством, привело к формулировке общего принципа поведения термодинамической системы: *в изолированной системе все процессы идут в направлении, приближающим ее к наиболее вероятному состоянию, и, следовательно, в направлении возрастания энтропии*. Равновесие наступает, когда энтропия системы наибольшая: $S = S_{\max}$.

Для бесконечно малых изменений состояния изолированной системы

$$(\Delta S)_{u, v} \geq 0.$$

Здесь нижние индексы указывают на изолированность системы. При конечных изменениях состояния изолированной системы

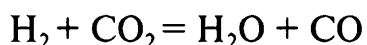
$$(\Delta S = S_{\text{кон}} - S_{\text{исх}})_{u, v} \geq 0.$$

Если $(dS)_{u, v} > 0$ или $(\Delta S)_{u, v} > 0$ — процесс протекает в прямом направлении.

Если $(dS)_{u, v} = 0$ или $(\Delta S)_{u, v} = 0$, то $S = S_{\max}$ — система равновесна. Это второй закон термодинамики.

Второй закон термодинамики устанавливает самый общий критерий направленности и равновесия. Однако, этот критерий неудобен для анализа, так как он требует полной или тепловой изоляции системы. Нужно просуммировать изменение энтропий всех составляющих системы $\sum dS$ и найти знак этой суммы.

Например, нас интересует направление такой реакции:



Если используют энтропию, то рассчитывают изменение энтропии каждого реагента и всех веществ, участвующих в теплообмене, и выявляют, какой знак у суммы $\sum dS_i$. Это сложно и неудобно.

Поэтому в термодинамике были введены менее общие, но более удобные критерии направленности процессов.

$F = U - TS$ — изохорно-изотермический потенциал или свободная энергия Гельмгольца. Часто функцию F называют энергией Гельмгольца.

$G = H - TS$ — изобарно-изотермический потенциал или энергия (свободная энергия) Гиббса.

Энергия Гельмгольца — это критерий направленности процессов, которые идут при постоянном объеме и температуре.

Энергия G — критерий направленности процесса при P и $T = \text{const}$.

Термин «свободная энергия» указывает на возможность совершения системой работы за счет только той части внутренней энергии, которая не обусловлена энтропией системы. Энтропийная составляющая характеризует «связанную» часть внутренней энергии системы, которую невозможно перевести в работу. Работа, выполняемая системой, равна изменению энергии Гельмгольца: $A = -\Delta F$. Для конденсированных систем объем мало меняется с изменением давления, поэтому $\Delta F \approx \Delta G$ и $A \approx -\Delta G$.

Энергии Гиббса и Гельмгольца — это частные свойства. Выражения для ΔG и ΔF вытекают из основного уравнения для расчета изменения энтропии системы.

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T},$$

где $\frac{\delta Q}{T}$ — приведенная теплота.

$$\text{Для обратимого процесса } \Delta S = S_2 - S_1 = \int_{\text{обр}}^2 \frac{\delta Q}{T}.$$

Энтропия — это свойство системы. Если система перешла из одного состояния в другое, то изменение энтропии одинаково как для обратимого, так и необратимого пути. Однако если процесс необра-

тим, то для него интеграл приведенных теплот будет меньше. Интеграл приведенных теплот, вычисленный на необратимом пути между теми же пределами, меньше, чем на обратимом пути и не характеризует изменение энтропии системы.

$$\Delta S = S_2 - S_1 > \int_{1 \text{ нсобр}}^2 \frac{\delta Q}{T}.$$

Если процесс идет в адиабатической системе, то $\delta Q = 0$.

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq 0.$$

Следовательно, всякий реальный процесс не только в полностью изолированной системе, но и в адиабатической системе идет в сторону увеличения энтропии.

$$V \text{ и } T = \text{const}, Q = \Delta U, \Delta S \geq \frac{\Delta U}{T}; \Delta U - T\Delta S \leq 0; \Delta F \leq 0.$$

Любой реальный процесс при $V, T = \text{const}$ идет в сторону убыли свободной энергии системы. Равновесие достигается при $G = G_{\min}$.

$$P \text{ и } T = \text{const}, Q = \Delta H, \Delta S \geq \frac{\Delta H}{T}; \Delta H - T\Delta S \leq 0; \Delta G \leq 0.$$

Изменение энергии Гиббса чаще используют при анализе различных процессов, так как обычно постоянство температуры и давления реализовать проще, чем постоянство давления и объема. Любой реальный процесс при $P, T = \text{const}$ идет в сторону убыли энергии Гиббса. Равновесие достигается, когда $G = F_{\min}$.

При решении задач для определения направления процесса обычно пользуются уравнением изотермы химической реакции.

$$\Delta G = RT [\ln \Pi a_i - \ln k],$$

где Πa_i — произведение активностей веществ в заданных условиях; k — произведение активностей для равновесных условий.

Если $\Delta G < 0$ — процесс идет произвольно.

Если $\Delta G > 0$ — процесс не идет самопроизвольно.

Задают обычно температуру и исходный состав. Находят константу равновесия k и произведение активностей Па_i . При равновесии $k = \text{Па}_i$. В уравнение, содержащее ΔG или $\ln k$, входит постоянная интегрирования J .

$$\Delta G = \Delta H_0 - \Delta a \cdot T \cdot \ln T - \frac{\Delta b}{2} \cdot T^2 - \frac{\Delta c}{6} \cdot T^3 + J \cdot T.$$

Постоянную интегрирования J можно определить по значению ΔG или $\ln k$ при какой-то одной температуре. При $T \rightarrow 0$ кривые $\Delta G = \Delta G(T)$ и $\Delta H = \Delta H(T)$ сближаются:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S; \text{ при } T \rightarrow 0 \Delta G = \Delta H.$$

Для определения постоянной интегрирования J используют тепловую теорему Нернста, который предположил, что при снижении температуры до абсолютного нуля кривые $\Delta G = \Delta G(T)$ и $\Delta H = \Delta H(T)$ не только сближаются, но и идут слитно. Для всех реакций, идущих в конденсированных системах (без участия газов) при $T \rightarrow 0$ не только $\Delta G_0 = \Delta H_0$, но и их первые производные совпадают, то есть

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} = \frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}.$$

Из тепловой теоремы Нернста вытекает равенство нулю этих производных при $T \rightarrow 0$. Отсюда следует, что $J = 0$, а это значит — ΔS для таких реакций равно нулю. *Реакции с конденсированными веществами вблизи абсолютного нуля температуры идут без изменения энтропии.*

Планк уточнил формулировку Нернста, высказав предположение: *энтропия чистого кристаллического вещества при абсолютном нуле температуры равна нулю.* Это формулировка третьего закона термодинамики по Планку.

В каждом узле кристаллической решетки расположен атом. Все атомы одинаковые. При $T = 0$ К все атомы кристаллического веще-

ства имеют одну и ту же нулевую энергию $\varepsilon_0 = h\nu_0/2$. Так как $W = 1$, то и $S_{кр} = k \cdot \ln W = 0$.

Формулировка Планка позволяет рассчитать энтропию любого чистого вещества при любой температуре.

9.2. Термодинамика необратимых процессов

Обычная термодинамика определяет направление процессов. Если изменение энтропии $dS > 0$, то процесс произвольно протекает в прямом направлении. Равновесие системы наступает при максимальном значении энтропии, при котором $dS = 0$. Определить скорость процесса обычная термодинамика не может.

Оказывается, что если дополнить обычную термодинамику некоторыми постулатами, то в этом случае термодинамика позволяет определять и скорости процессов. В основном стационарных процессов — таких, скорость которых со временем не меняется. А стационарность процесса накладывает ограничения на состояние системы.

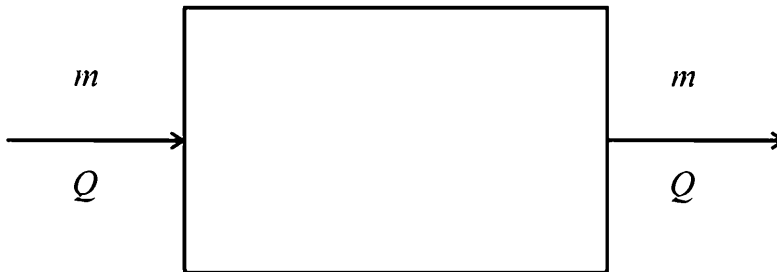


Рис. 9.2. Схема реализации стационарного процесса

Если к системе с постоянной скоростью подводить и отводить массу, то процесс массопереноса будет стационарным. Концентрация компонентов в каждой точке системы будет постоянной. Если к системе с одинаковой интенсивностью подводить и отводить тепло, то в любой данной точке температура будет постоянной: $T = \text{const}$.

Свойства стационарных систем меняются от точки к точке, но эти свойства в каждой точке со временем остаются неизменными. Этим стационарные системы отличаются от равновесных систем. В равно-

весных системах свойства в разных точках одинаковые и не меняются со временем.

Известно несколько термодинамических методов рассмотрения систем, в которых протекают стационарные процессы:

- метод Томсона;
- метод Пригожина;
- метод Онзагера.

9.2.1. Метод Онзагера

В определении скоростей процессов используется аналогия с механикой. В механике устанавливают связь между силой, действующей на тело, со скоростью его движения. Также и в термодинамике вводятся понятия термодинамических сил и скоростей процессов, причем скорости любого процесса называют потоками.

$$v_i = J_i.$$

Силы являются причинами, вызывающими отклонения системы от равновесия. Сила, приложенная к системе, вызывает поток какого-то свойства. Чем больше отклонение от равновесия, тем больше возвращающая сила. Для многих процессов эти силы хорошо известны из других опытных фактов.

Если рассматривать поток вещества или перенос массы, то такой поток обозначают через J_m .

$$J_m = \frac{dm}{dt} \text{ — поток массы возникает под действием градиента химического потенциала } \mu:$$

$$J_m \sim \text{grad} \mu;$$

J_Q — тепловой поток возникает под действием градиента температуры:

$$J_Q = \frac{dQ}{dt} \sim \text{grad} T;$$

J_q — сила тока:

$$J_q = \frac{dQ}{dt} \sim \text{grad}\varphi.$$

Поток заряженных частиц (катионов или анионов) — электрический ток. Причина, вызывающая электрический ток, — разность химических потенциалов.

J_m — поток, $\text{grad}\mu$ — сила.

Во всех перечисленных случаях имеется пропорциональность между потоками и силами.

$$J = L \cdot X,$$

где X — термодинамическая сила; J — поток; L — коэффициент пропорциональности.

Такая запись справедлива для изолированных потоков — для одних потоков. Нередко поток одного свойства вызывает поток другого свойства и эти два разных потока связаны между собой.

Например, $\text{grad}T$, обуславливающий поток тепла, может изменять концентрацию вещества, а изменение концентрации вызывает диффузию, которая влияет на поток тепла. Таких случаев много.

$$\text{grad}T — J_Q; \text{grad}\varphi — J_q.$$

Движение заряженных частиц меняет градиент химической концентрации, градиент концентрации вызывает диффузию, диффузия влияет на перенос зарядов. Это — концентрационная поляризация.

Потоки различных свойств во многих случаях взаимно связаны. Онзагер сформулировал два постулата. Прежде всего он допустил, что поток данного свойства пропорционален всем силам, действующим в системе, если отклонения от равновесия невелики.

Если возникают два потока, то имеем систему из двух уравнений:

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2; \\ J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2, \end{aligned}$$

где X_1 и X_2 — термодинамические силы; J_1 и J_2 — потоки; L_{ij} — коэффициенты Онзагера. L_{ii} выражают влияние своего градиента на свой поток (например, влияние градиента температуры на поток тепла); L_{ij} — перекрестные коэффициенты, учитывающие наложение различных потоков.

В общем случае, если взаимосвязанных потоков несколько, то

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k$$

— первый постулат Онзагера: $i = 1, 2, 3 \dots n$, где n — число взаимосвязанных потоков.

В выборе термодинамических сил, в общем случае, допустим некоторый произвол.

В качестве силы, вызывающей поток вещества, можно выбрать градиент химического потенциала, но можно выбрать и градиент концентрации:

$$\begin{aligned} J_m &\sim \text{grad} \mu_i, \text{grad} C_i; \\ \mu_i &= \mu_i^0 + RT \ln C_i, \end{aligned}$$

где J_m — поток некоторого вещества.

$$\text{Поток тепла } J_q \sim \text{grad} T \text{ и } \frac{\text{grad} T}{T}.$$

Но если мы выбираем силы произвольно, то вносим путаницу в общее уравнение движения. Для исключения возможной путаницы Онзагер унифицировал выбор сил, вызывающих потоки. Для выбора силы Онзагер воспользовался аналогией с механикой. В механике равновесию любого тела отвечает минимум энергии:

$$U = \min \text{ — устойчивое положение.}$$

Если тело не в равновесии, то произведение силы, приложенной к телу, на скорость его движения, характеризует мощность, или интенсивность изменения энергии.

В термодинамике равновесию системы отвечает максимум энтропии: если $S = S_{\max}$, то $dS = 0$ — равновесие.

Онзагер предложил выбирать силу так, по аналогии с механикой, чтобы произведение термодинамической силы на поток также характеризовало интенсивность или скорость изменения энергии в единице объема:

$$X \cdot J = \frac{dS}{dt \cdot V}.$$

Но при такой записи справа имеем размерность энтропии. Для того чтобы справа была размерность энергии, правую часть равенства умножают на температуру.

$$X \cdot J = \frac{dS}{dt \cdot V} T$$

— второй постулат Онзагера.

Произведение TdS имеет размерность энергии. Для удовлетворения этому второму постулату нужно однозначно ограничить выбор силы. Выбор силы X нужно производить так, чтобы произведение силы на поток $X \cdot J$ характеризовало скорость изменения энтропии в единице объема, умноженную на температуру. Этим самым однозначно берется размерность термодинамической силы.

Оказывается, если выбирать силы так, чтобы выполнялось соотношение (второй постулат Онзагера), то будет соблюдаться соотношение взаимностей коэффициентов Онзагера, т. е.

$$L_{ik} = L_{ki}.$$

Это третье соотношение было доказано в статистической физике. Какое действие оказывает i -я сила на k -й поток, такое же действие оказывает k -я сила на i -й поток.

Для предыдущих случаев легко выбрать силы. Для рассмотренных примеров эти силы будут:

$$X_{mi} = -T \cdot \text{grad} \frac{\mu}{T},$$

где X_{mi} — обобщенная сила, определяющая поток массы.

Сила, вызывающая поток тепла:

$$X_q = -\frac{\text{grad} T}{T}.$$

Поток заряженных частиц (ток) вызывается силой:

$$X_q = -\text{grad} \phi.$$

9.2.2. Перенос тепла через барьер

Допустим, что имеется сосуд, разделенный на две половины пористой перегородкой.

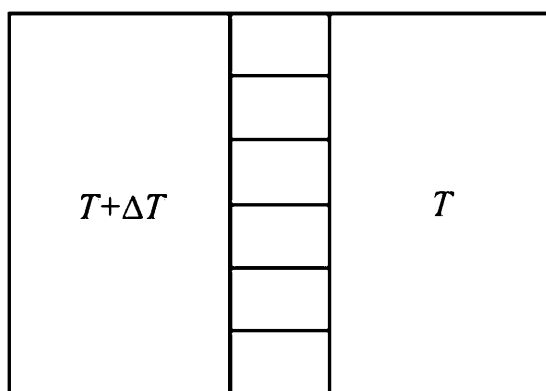


Рис. 9.3. Сосуд с пористой перегородкой

$T + \Delta T$ и T — температуры в левой и правой половине, они постоянны.

Допустим, что система стационарна как по переносу тепла, так и по переносу вещества. Если направленное движение вещества прекратится, приведет ли разница температур к разнице давлений в этих двух половинах.

Если вещество переходит из одной половины в другую, то оно переносит и энергию.

$$J_1 = L_{11} \cdot X_1 + L_{12} \cdot X_2, \quad J_2 = L_{21} \cdot X_1 + L_{22} \cdot X_2;$$

$$X_1 = -\frac{1}{T} \text{grad } T, \quad X_2 = -T \text{grad } \frac{\mu}{T},$$

где J_1 — поток энергии; J_2 — поток вещества.

Если переход вещества одной половины в другую прекратится, то поток $J_2 = 0$. В этом случае

$$L_{21} \cdot X_1 = -L_{22} \cdot X_2.$$

После подстановки значений термодинамических сил X_1 и X_2 получим

$$\frac{L_{21}}{T} \text{grad } T = -L_{22} T \text{grad } \frac{\mu}{T}.$$

Задача одномерная. Потоки движутся вдоль оси X .

$$\text{grad } T = \frac{dT}{dX}; \quad \text{grad} \left(\frac{\mu}{T} \right) = \frac{d \left(\frac{\mu}{T} \right)}{dX}; \quad \frac{L_{21}}{T} \cdot \frac{dT}{dX} = -L_{22} T \frac{d \left(\frac{\mu}{T} \right)}{dX};$$

$$\frac{L_{21}}{T} dT = -L_{22} T d \left(\frac{\mu}{T} \right); \quad d \left(\frac{\mu}{T} \right) = -\frac{L_{21}}{L_{22}} \cdot \frac{dT}{T^2}.$$

С другой стороны, отношение (μ/T) является функцией от давления и температуры:

$$d \left(\frac{\mu}{T} \right) = f(P, T).$$

Это позволяет разложить дифференциал на две составляющие:

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = d_p\left(\frac{\mu}{T}\right) + d_T\left(\frac{\mu}{T}\right).$$

Найдем $d_p\left(\frac{\mu}{T}\right)$ для чистого вещества:

$$d_p\left(\frac{\mu}{T}\right) = \frac{T \cdot d\mu - \mu \cdot dT}{T^2} = \frac{T \cdot d\mu}{T^2} = \frac{d\mu}{T} \cdot \frac{dP}{dP} = \frac{v \cdot dP}{T}.$$

Так как

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = v,$$

находим второе слагаемое:

$$d_T\left(\frac{\mu}{T}\right) = d_T\left(\frac{G}{T}\right) = -\frac{H}{T^2} dT,$$

где H — молярная энтальпия газа.

Это равенство вытекает из уравнения изобары:

$$d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{T^2} dT; \quad \frac{v dP}{T} - \frac{H dT}{T^2} = -\frac{L_{21}}{L_{22}} \cdot \frac{dT}{T^2}.$$

Так как температура $T \neq 0$, то

$$\frac{dP}{dT} = \left(H - \frac{L_{21}}{L_{22}}\right) \frac{1}{vT}.$$

Найдем отношение коэффициентов Онзагера $\frac{L_{21}}{L_{22}}$:

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2; \\ J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2. \end{aligned}$$

Допустим, что $\Delta T = 0$. При отсутствии градиента температуры термодинамическая сила $X_1 = 0$. Разделим одно выражение на другое:

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{L_{12}}{L_{22}} = \frac{L_{21}}{L_{22}} = Q.$$

Отношение потока энергии к потоку вещества — это энергия, переносимая единицей массы — молекул вещества, в отсутствии теплового потока. Выражение в скобках $(H - L_{21}/L_{22})$ характеризует теплоту переноса Q^* .

$$H - \frac{L_{21}}{L_{22}} = +(-H + Q) = Q^*.$$

Это количество энергии, которое отнимается от вещества в одной половине и передается в другую с каждым молекул вещества, проходящим через перегородку:

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{Q^*}{vT}.$$

Если $\Delta T = 0$, тогда в левой и в правой половинах давление было бы одинаково.

Если $\Delta T \neq 0$, то в системе есть разность энергии, значит, давления будут разные. Если есть градиент температур, то будет и градиент давлений.

Термодинамику неравновесных процессов можно применить к кинетике гетерогенных реакций. Если лимитирующим этапом является диффузия, то уравнения диффузии сохраняют свою линейность при неравновесных состояниях. Если процесс проходит в кинетическом режиме, то термодинамику можно применять лишь при малых отклонениях от равновесия.

Библиографический список

1. Физическая химия / под ред. К. С. Краснова. — М. : Высшая школа, 2011. Кн. 1. — 512 с. 2001. Кн. 2. — 319 с.
2. Кругляков П. М. Физическая и коллоидная химия / П. М. Кругляков, Т. Н. Хаскова. — М. : Высшая школа, 2007. — 319 с.
3. Стромберг А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. М. Семченко. — М. : Высшая школа, 2009. — 527 с.
4. Дерябин В. А. Физическая химия стекла / В. А. Дерябин. — Екатеринбург : УрФУ, 2010. — 231 с.
5. Гулоян Ю. А. Физико-химические основы технологии стекла / Ю. А. Гулоян. — Владимир : Транзит-ИКС, 2008. — 736 с.
6. Гулоян Ю. А. Технология стекла и стеклоизделий / Ю. А. Гулоян. — Владимир : Транзит-ИКС, 2003. — 480 с.
7. Горшков В. С. Физическая химия силикатов и других силикатных соединений / В. С. Горшков, В. Г. Савельев, Н. Ф. Фёдоров. — М. : Высшая школа, 1988. — 400 с.
8. Псарёв В. И. Анализ процессов огрубления тонких дисперсных систем / В. И. Псарёв, Л. А. Пархоменко // Физика твёрдого тела. — 2006. — Т. 48, вып. 2. — С. 243–247.
9. Псарёв В. И. Морфогенезис распределений микрочастиц по размерам при огрублении дисперсных систем / В. И. Псарёв // Изв. вузов. Физика. 1990. — № 12. — С. 53–58.
10. Псарёв В. И. Влияние межфазной поверхностной энергии на процесс коагуляции микрочастиц при нагревании металлических сплавов / В. И. Псарёв, А. Ф. Куликов, С. И. Пшенцов // Поверхность. Физика, химия, механика. 1985. — № 12. — С. 22–27.
11. Венгреневич Р. Д. Оствальское созревание в условиях смешанного типа диффузии / Р. Д. Венгреневич, А. В. Москалюк, С. В. Ярема // Физика твёрдого тела. — 2007. — Т. 49, вып. 1. — С. 13–18.

Содержание

Введение	3
1. Предмет физической химии и ее значение.....	4
1.1. Основные этапы в развитии физической химии	5
1.2. Методы физической химии	6
2. Классификация дисперсных систем.....	7
2.1. Классификация по степени дисперсности	7
2.2. Классификация по агрегатному состоянию	8
3. Свободная энергия единицы поверхности	
и поверхностное натяжение.....	10
3.1. Поверхностные свойства веществ	10
3.2. Поверхностное натяжение	
и прочность межчастичных связей.....	15
4. Дисперсность частиц и поверхностное натяжение	17
5. Устойчивость дисперсных систем (пен и эмульсий).....	21
5.1. Термодинамическое рассмотрение	21
5.2. Кинетические факторы стабилизации пен и эмульсий.....	25
5.2.1. Расклинивающее давление	25
5.2.2. Чувствительность натяжения к концентрации	
поверхностно-активных веществ.....	27
5.2.3. Механическая прочность адсорбционных слоев	29
5.2.4. Прилипание твердых частиц к поверхности раздела	30
6. Флотация.....	31
7. Кинетика коагуляции коллоидов.....	35
7.1. Теория быстрой перекинетической коагуляции	
по Смолуховскому	35
7.2. Медленная перекинетическая коагуляция	40
7.3. Ортокинетическая коагуляция коллоидов.....	41

8. Ликвация в силикатных системах.....	44
8.1. Стабильная и метастабильная ликвации.....	44
8.2. Термодинамика процессов ликвации. Энергия взаимообмена	47
8.3. Энергия Гиббса идеального раствора.....	50
8.4. Энергия Гиббса регулярного раствора (реального раствора)	53
8.5. Бинодальный и спинодальный механизмы распада.....	57
8.6. Влияние природы катиона на ликвацию силикатных боратных систем	61
8.7. Технология кварцовидного стекла	63
8.8. Методы изучения ликвации.....	64
9. Элементы термодинамики необратимых процессов.....	66
9.1. Основные сведения классической термодинамики	66
9.2. Термодинамика необратимых процессов	74
9.2.1. Метод Онзагера	75
9.2.2. Перенос тепла через барьер.....	79
Библиографический список	84