

СПЕЦГЛАВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Лекции 1-3

Дисперсные системы

*Кафедра технологии силикатов и наноматериалов
проф. Хабас Т.А.*

Коллоидная химия – наука, изучающая физико-химические свойства гетерогенных, высоко-дисперсных систем и ВМС (высокомолекулярных соединений).

Томас Грэм (1862)

Основные направления современной коллоидной химии:

- Термодинамика поверхностных явлений.
- Изучение адсорбции Изучение адсорбции ПАВ.
- Изучение образования и устойчивости дисперсных систем, их молекулярно-кинетических, оптических и электрических свойств.
- Физико-химическая механика дисперсных структур.
- Разработка теории и молекулярных механизмов процессов, происходящих в дисперсных системах под влиянием ПАВ, электрических зарядов, механического воздействия и т. п.

Список рекомендуемой литературы

Литература обязательная

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М., "Химия", 2004 г. – 463с.
2. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М., "Химия", 1976 г. –512с.
3. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. — СПб. : Химия, 1995, 400с.
- 4.Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. – М: Химия, 1976.
5. Сумм Б. Д. Основы коллоидной химии: учебное пособие.— М. : Академия, 2007. — 240 с.
- 6.Поверхностные свойства твердых тел. - М:Мир, 1972.
- 7.Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – М: Изд-во ВШ, 2007— 445 с.
- 8.Рабухин А.И., Савельев В.Г. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных соединений: Учебник.— М.: ИНФРА-М, 2009. – 304 с.
9. Зимон А. Д. Коллоидная химия (в том числе наночастиц).— М.: Агар, 2007. — 342 с.

Литература дополнительная

- 1. Семченко Г.Д. Золь-гель процесс в керамической технологии. Харьков, 1997.-144с.
- 2. Эткинс П. Физическая химия. – М: Мир, 1980.
- 3. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Н.Е., "Физическая и коллоидная химия". Москва, "Высшая школа", 1990 г.
- 4. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов,- Киев: Наукова думка, 1970.-542с.
- 5. Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. М.: Высшая школа, 1988.
- 6. Куколев Г.Б. Химия кремния и физическая химия силикатов. -М.: Высшая школа, 1966.-463 с.

- 7.Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Двойные системы.- Л.:Наука, 1969, 721с.
- 8.Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н., Войкова А.У. Диаграммы состояния силикатных систем. Тройные системы. Л.: Наука, 1972, 447с.
- 9.Стрелов К.К., Булер П.И. Силикаты и тугоплавкие оксиды в жидком и стеклообразном состоянии. Методич.пособие, УПИ, Свердловск, 1987,80с.
- 10.Краткий справочник физико-химических величин. Под редакцией Равделя А.А., Пономаревой А.М., Ленинград, "Химия", 1983 г.
11. Поверхностные явления и дисперсные системы : Учебные пособия / С. Н. Карбаинова, Н. П. Пикула, Л. С. Анисимова и др. ; Томский политехнический институт. — Томск : Изд-во ТПУ, 2000. — 128 с.
12. Кутолин, Сергей Алексеевич. Элементарный курс физической химии: Конспект лекций для вузов / С. А. Кутолин, Г. М. Писиченко. — Новосибирск : Chem.Lab.NCD, 2001. — 103 с.

Коллоидная химия — устоявшееся традиционное название науки, изучающей вещество в дисперсном состоянии, с особым вниманием к роли явлений, происходящих на поверхностях раздела фаз.

Коллоидная химия ставит своей целью раскрытие особенностей строения и свойств систем (и протекающих в них процессов), связанных с их дисперсным состоянием.

Дисперсная система – это гетерогенная система, в которой одно вещество равномерно распределено в объеме другого.

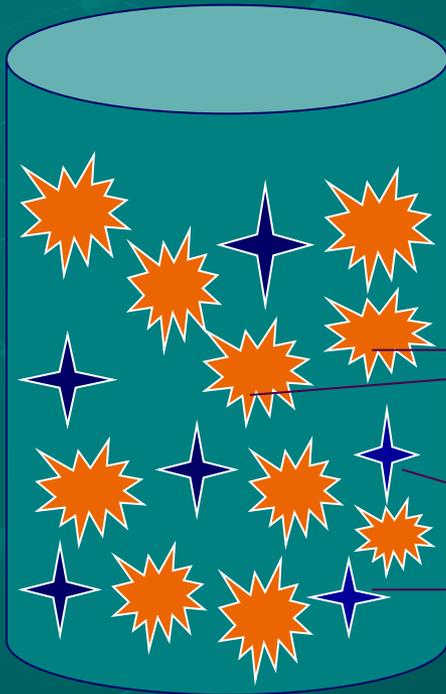
**Дисперсная
система**

**Дисперсионная
я
среда**

**Дисперсная
фаза**

Дисперсионная среда – это вещество, которое в дисперсной системе находится в большем количестве.

Дисперсная фаза – это вещество, которое присутствует в дисперсной системе в меньшем количестве.



Дисперсионная среда

Дисперсная фаза

Дисперсными системами (или дисперсиями) называют гетерогенные, преимущественно микрогетерогенные, двух- и многофазные системы, в которых, по крайней мере, одна из фаз находится в дисперсном состоянии.

Дисперсная система рассматривается как совокупность частиц дисперсной фазы и окружающей их сплошной дисперсионной среды.

Если в связнодисперсных системах обе фазы непрерывны (пронизывают друг друга), то системы называют **биконтинуальными**.

Если форма частиц дисперсной фазы близка к изометрической, то степень раздробленности этой фазы может характеризоваться *линейным размером частиц* (средним радиусом r), *дисперсностью D* , либо *площадью удельной поверхности S_1* .

$$D = S_{12} / V_1$$

- отношение суммарной поверхности раздела дисперсной фазы 1 с дисперсионной средой 2 (межфазной поверхности) S_{12} к суммарному объему этих частиц

Удельная поверхность
-это отношение суммарной
поверхности к общей массе частиц

$$S_1 = S_{12} / (V_1 \cdot \rho)$$

или $S_1 = D / \rho$,

где ρ

— плотность вещества
дисперсной фазы

- Для монодисперсной системы, состоящей из сферических частиц радиусом r , $D = 3/r$
- Для частиц другой формы также сохраняется обратная пропорциональность дисперсности линейному размеру частиц, но с другими численными коэффициентами.

Классификация по агрегатному состоянию:

Дисперсные системы

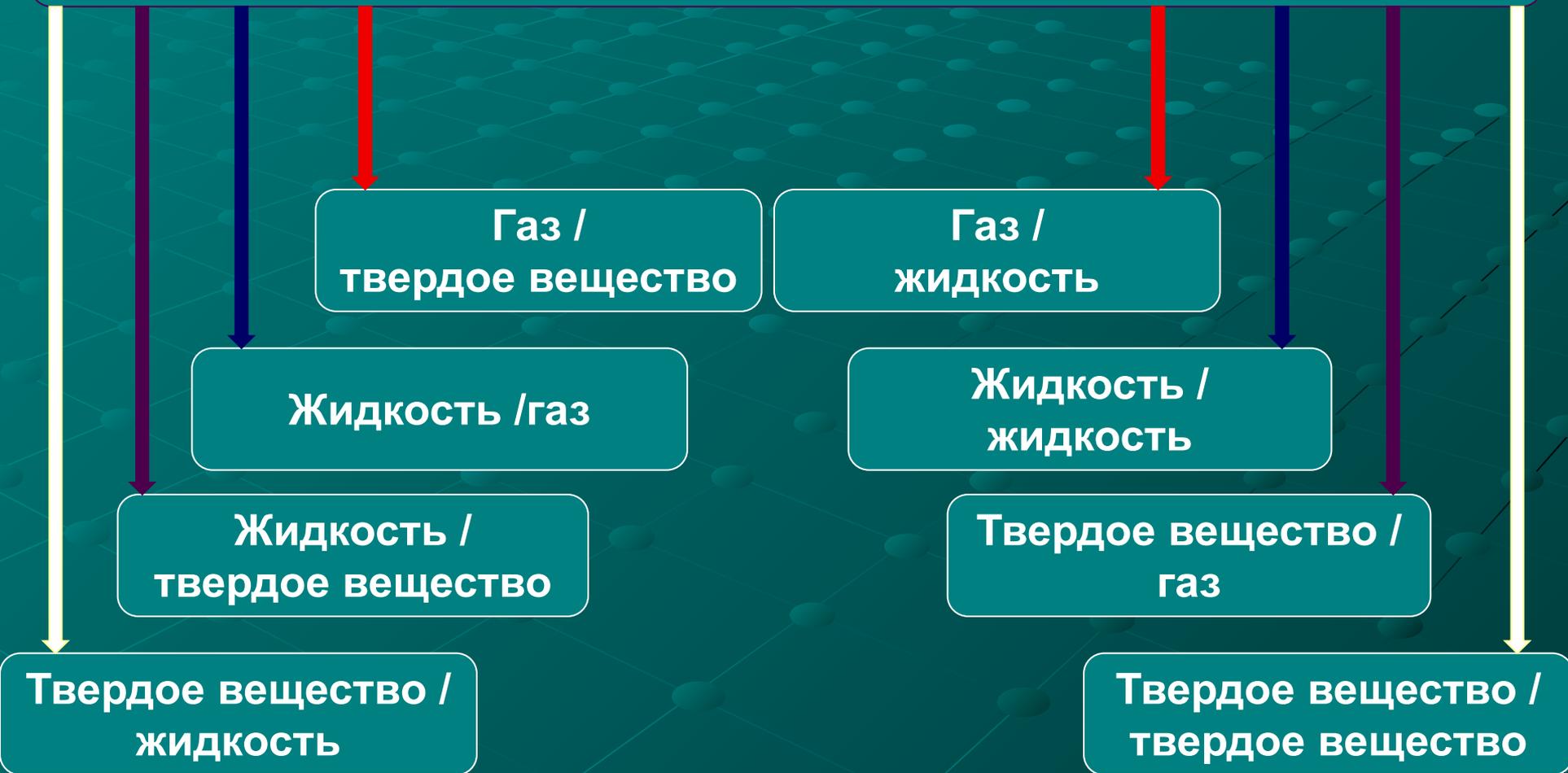


Таблица 1.

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз

<p>Дисперсионная среда</p> <p>Дисперсная фаза</p>	<p>Жидкая</p>	<p>Газообразная (аэрозоли)</p>	<p>Твердая</p>
<p>Твердая</p>	<p>Т/Ж: золи, гели, суспензии, пасты</p>	<p>Т/Г: дымы, пыли, порошки</p>	<p>T₁/T₂: горные породы, сплавы, строит. материалы</p>
<p>Жидкая</p>	<p>Ж/Ж₂: эмульсии</p>	<p>Ж/Г: туманы</p>	<p>Ж/Т: клетки</p>
<p>Газообразная</p>	<p>Г/Ж: пены, газовые эмульсии</p>	<p>—</p>	<p>Г/Т: пемзы, туфы, пенопласт, пенобетон</p>

Эмульсия – это дисперсная система с жидкой дисперсионной средой и жидкой дисперсионной фазой .

Суспензия – это система с жидкой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой (паста, взвесь).

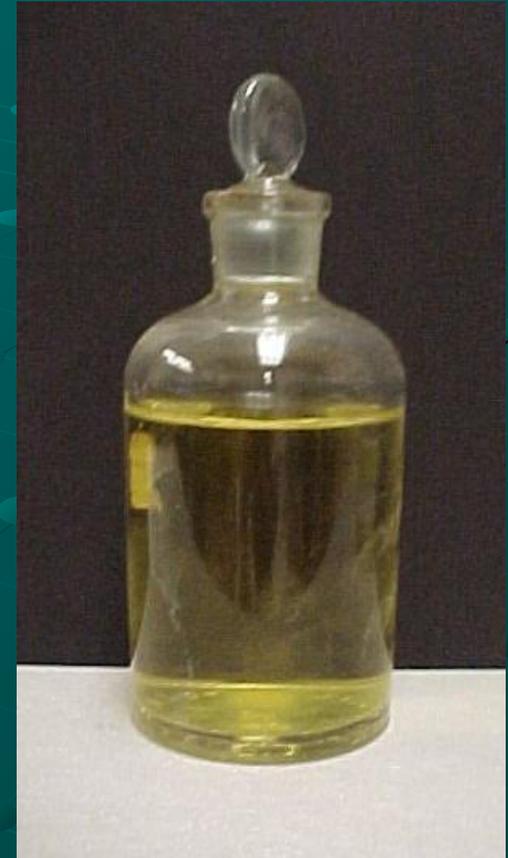
Аэрозоли – это дисперсные системы, в которых дисперсионной средой является газ, а дисперсной фазой – жидкость.

Коллоидные системы с жидкой дисперсионной средой

Золи (лат. Solutio – раствор) - жидкоподвижные системы;

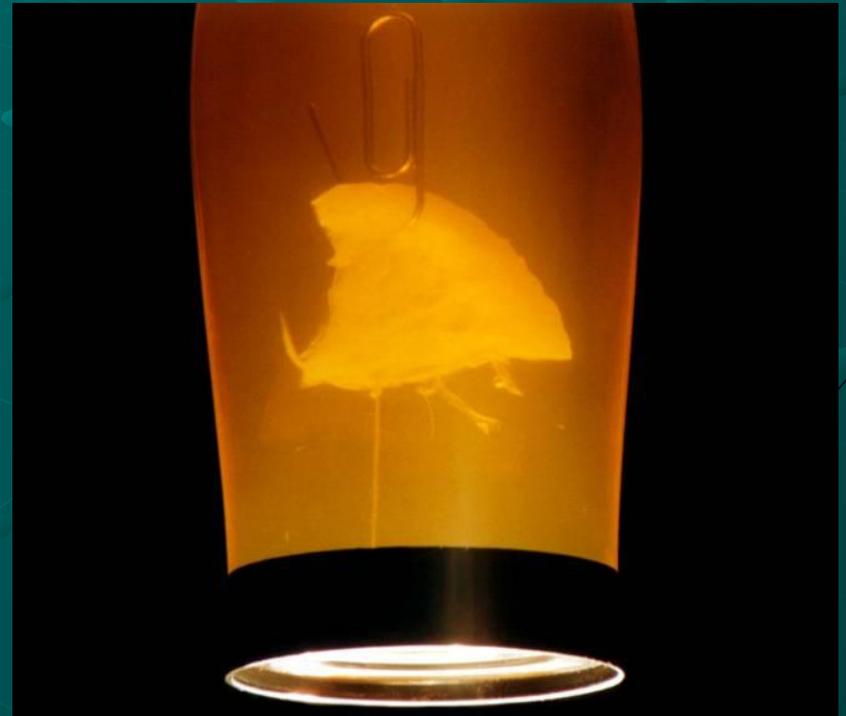


Золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$



раствор FeCl_3

Гели (лат. Gelatus – замерзший, застывший) - студнеобразные системы, обладающие некоторыми свойствами твердых тел.



По величине частиц дисперсной фазы:

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ



```
graph TD; A[ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ] --> B[Грубодисперсные (более 1000 нм)]; A --> C[Коллоидные]; B --> D[Эмульсии]; B --> E[Суспензии]; B --> F[Аэрозоли]; C --> G[Гели]; C --> H[Золи];
```

Грубодисперсные
(более 1000 нм)

Эмульсии

Суспензии

Аэрозоли

Коллоидные

Гели

Золи

Современная химия рассматривает широкий диапазон дисперсных систем :

грубодисперсные с частицами от 1 мкм и выше и $S_{уд} < 1 \text{ м}^2 / \text{г}$

высокодисперсные, в том числе ультрамикрогетерогенные **коллоидные** системы (наносистемы) с частицами от 1 до 200 нм и $S_{уд}$ до $1000 \text{ м}^2 / \text{г}$.

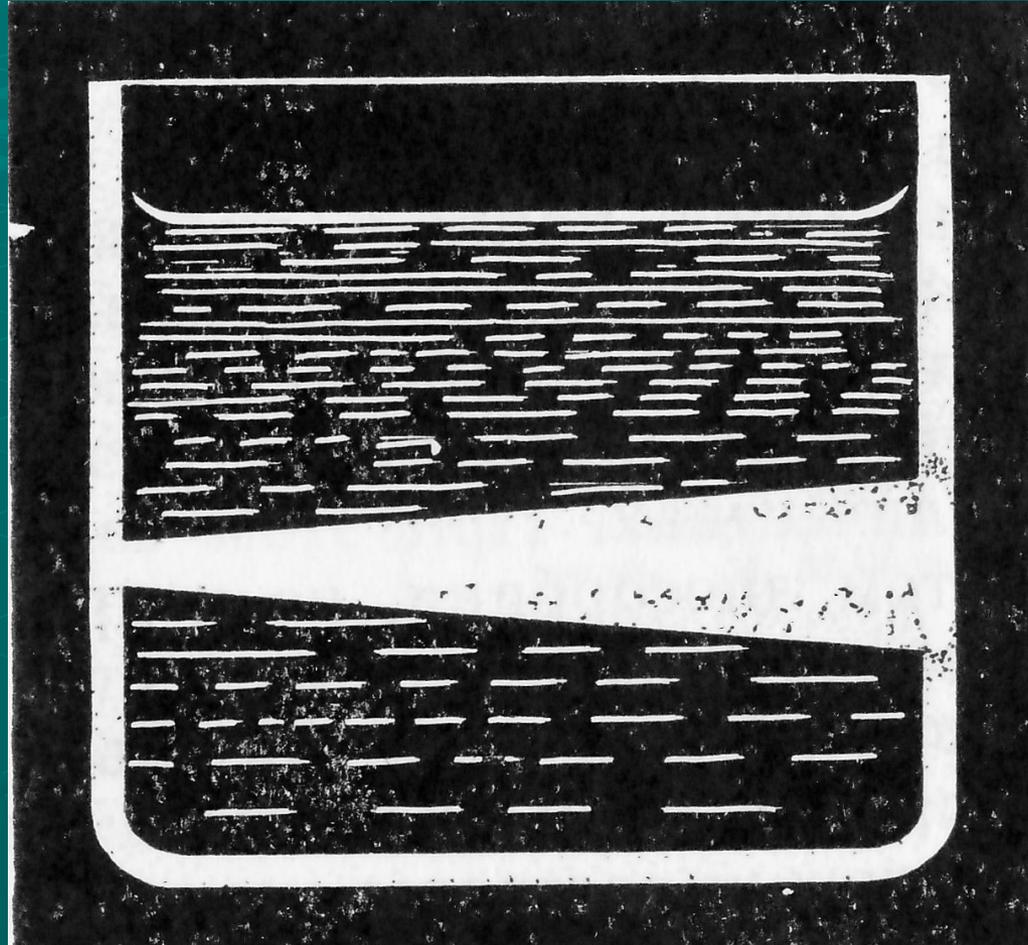
Коллоиднодисперсные системы занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами.

- **Нижняя граница** гетерогенности дисперсной системы – имеет порядок десятков ангстрем (единиц нм).
- Поэтому **при уменьшении частиц** измельчаемого вещества ниже этого предела граница раздела фаз исчезает, и система становится гомогенной – однофазной: **коллоидный раствор переходит в истинный** (это молекулярно- или ионнодисперсионная система).

Свойства систем различной степени дисперсности

Грубодисперсные системы	Коллоидно-дисперсные системы	Истинные растворы
<p>Гетерогенные</p> <p>Термодинамически неустойчивы</p> <p>Стареют со временем</p> <p>Частицы не проходят через бумажный фильтр</p> <p>Частицы не проходят через ультрафильтры (мембраны)</p> <p>Отражают свет, поэтому непрозрачны</p>	<p>Гетерогенные</p> <p>Термодинамически неустойчивы</p> <p>Стареют со временем</p> <p>Проходят</p> <p>Не проходят</p> <p>Прозрачные, но рассеивают свет, поэтому опалесцирующие (дают конус Тиндаля)</p>	<p>Гомогенные</p> <p>Устойчивые</p> <p>Не стареют</p> <p>Проходят</p> <p>Проходят</p> <p>Прозрачные</p>

Оптические свойства коллоидных систем



Явление (конус) Тиндала

Torch

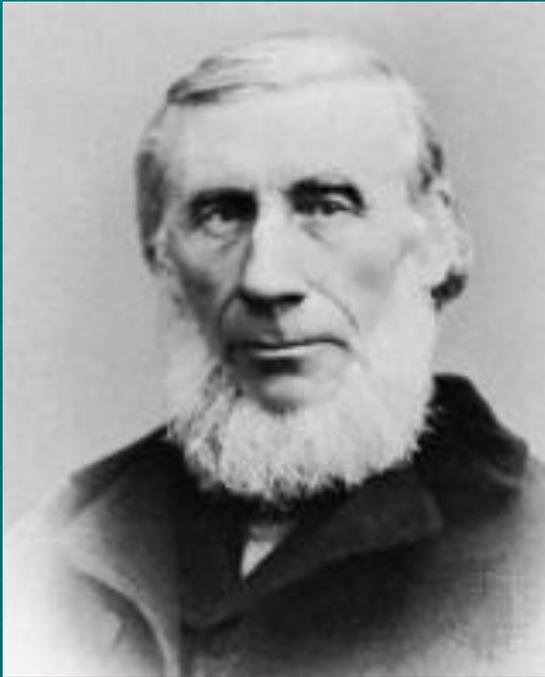


True solution
(No scattering
of light)

Colloidal sol
(Scattering of
light)

Джон ТИНДАЛЬ

John Tyndall, 1820–93



- Ирландский физик и инженер. Окончил механический институт в Престоне. Уволен с военно-геодезической службы за протесты против плохих условий труда.
- Профессор Королевского института (Royal Institution) в Лондоне. Основные труды ученого посвящены магнетизму, акустике, поглощению теплового излучения газами и парами, рассеянию света в мутных средах. Изучал строение и движение ледников в Альпах.

- **Эффект Тиндаля** в отличие от отражения света крупными частицами (больше длины волны падающего света – пыль, капельки влаги) основан на **рассеянии света во все стороны** (опалесценция) частицами размером меньше половины длины волны падающего света (частицы золя).

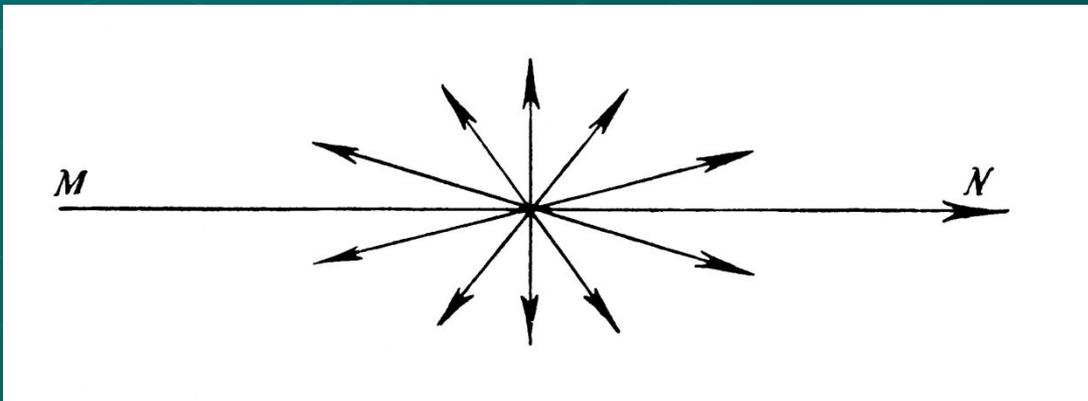


Схема рассеивания света частицей размером меньше световой полуволны. MN – направление освещающего луча

- Коллоидные частицы значительно меньше длины волны света, поэтому попадая в поле световой волны каждая частица становится источником света, рассеивая его во все стороны.
- Яркость опалесценции обратно пропорциональна λ^4 падающего света, поэтому сильнее рассеивается голубые и фиолетовые лучи, слабее красные или желтые. Поэтому при освещении «белым» светом золи выглядят голубоватыми.

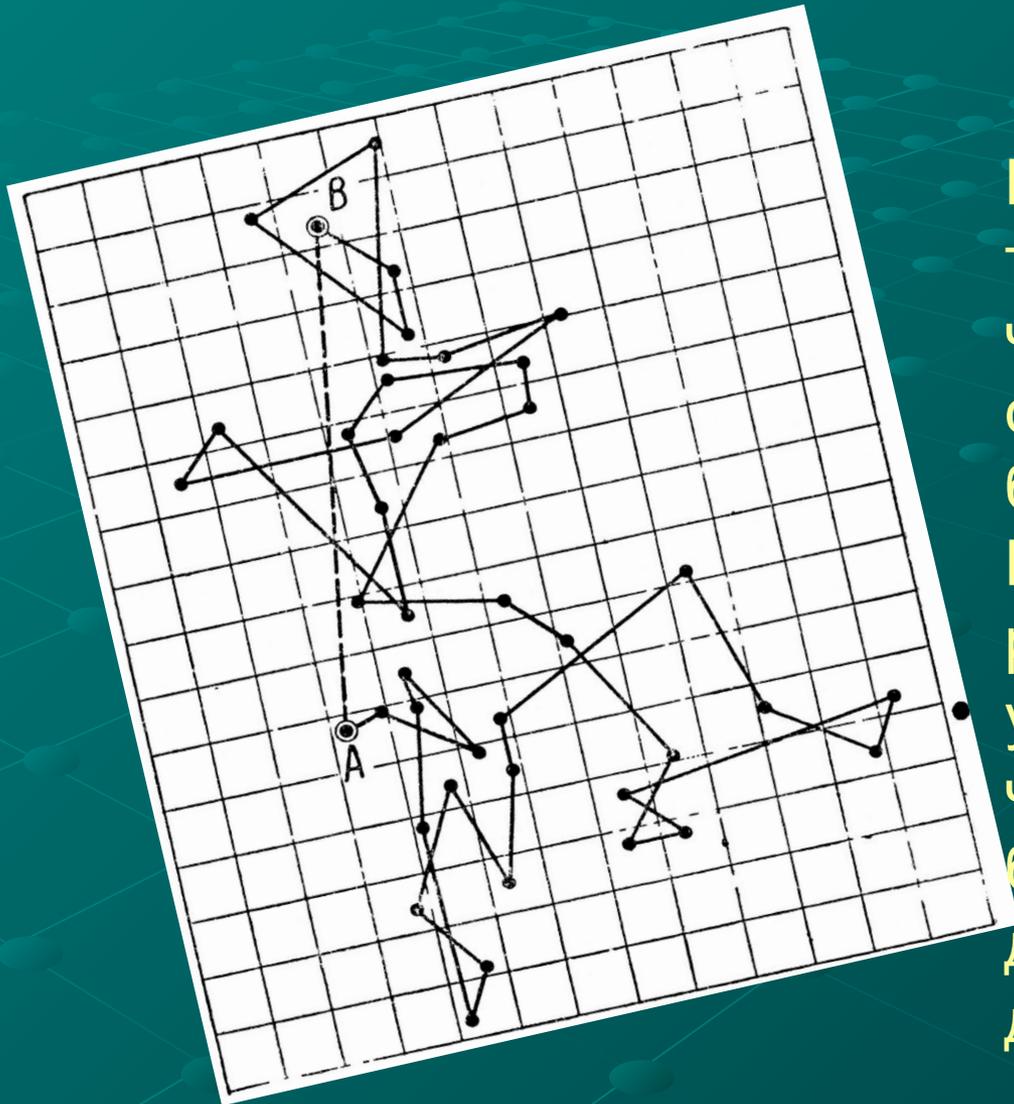


Опалесцирующая эмаль



- Ультрамикроретерогенные системы с определенной (коллоидной) дисперсностью Ультрамикроретерогенные системы с определенной (коллоидной) дисперсностью проявляют способность к интенсивному броуновскому движению Ультрамикроретерогенные системы с определенной (коллоидной) дисперсностью проявляют способность к интенсивному броуновскому движению и обладают высокой кинетической устойчивостью.

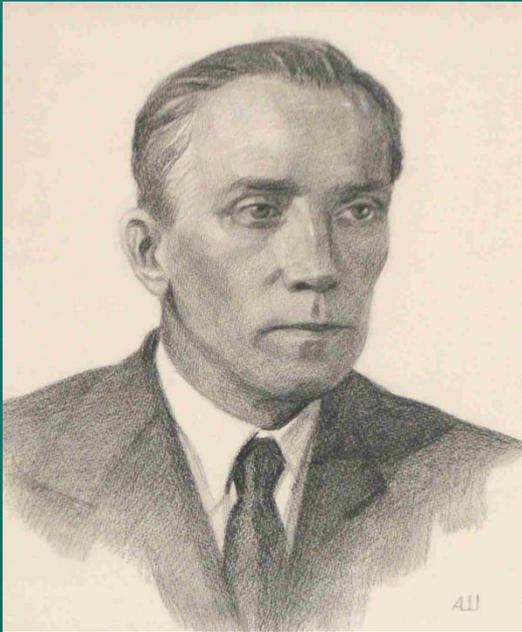
Кинетические свойства коллоидных частиц



Проекция на плоскость траектории движения частиц коллоидной системы при броуновском движении . Перемещение – результат суммирования ударов о коллоидную частицу со стороны беспорядочно движущихся молекул дисперсионной среды.

- Не следует смешивать понятия «броуновское движение» и «тепловое движение»: броуновское движение является следствием и свидетельством существования теплового движения.
- Формула Альберта Эйнштейна для коэффициента диффузии D (1905г.),
 a – радиус частиц; ξ (кси) – динамическая вязкость среды.

$$D = \frac{RT}{6N_A \pi a \xi}$$



Песков Николай Петрович (1880-1940)

предложил **устойчивость**
дисперсных систем
подразделять на два вида:
1) седиментационная,
2) агрегативная

1.Седиментационная (кинетическая) устойчивость

– это способность системы противостоять оседанию частиц дисперсной фазы под действием силы тяжести (седиментация), т.е. устойчивость к процессу разделения фаз в коллоидной системе, или способность дисперсной системы сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы по объему дисперсионной среды.

Для определения седиментационной или кинетической устойчивости изучают условия выделения диспергированных частиц в гравитационном или центробежном поле.

2.Агрегативная устойчивость

- это устойчивость к агрегации (коагуляции) этих частиц.

Понятие агрегативной устойчивости, подразумевает отсутствие агрегирования, т.е. снижения степени дисперсности подразумевает отсутствие агрегирования, т.е. снижения степени дисперсности коллоидной системы при хранении.

Имея высокоразвитую поверхность раздела фаз и, следовательно, громадный избыток свободной поверхностной энергии, коллоидные системы являются принципиально **термодинамически неустойчивыми**, что выражается в агрегации частиц, т.е. в отсутствии агрегативной устойчивости.

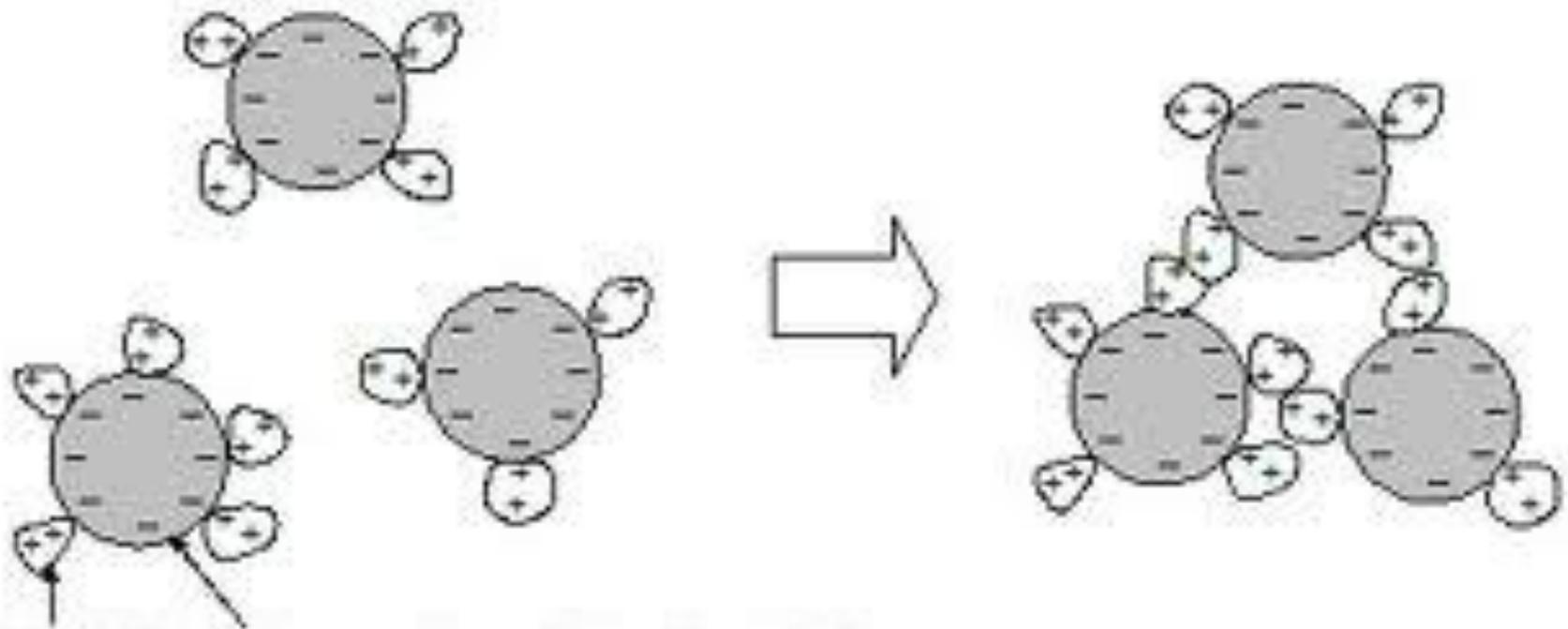
Тем не менее, для некоторых веществ присуща— большая **агрегативная устойчивость** (способность долго сохранять степень

Агрегативная устойчивость обусловлена,

1. Снижением поверхностной энергии системы благодаря наличию на поверхности частиц дисперсной фазы двойного электрического слоя.
2. Наличием кинетических препятствий для коагуляции в виде электростатического отталкивания частиц дисперсной фазы, имеющих одноименный электрический заряд.
3. Адсорбцией на межфазной поверхности поверхностно-активных веществ.

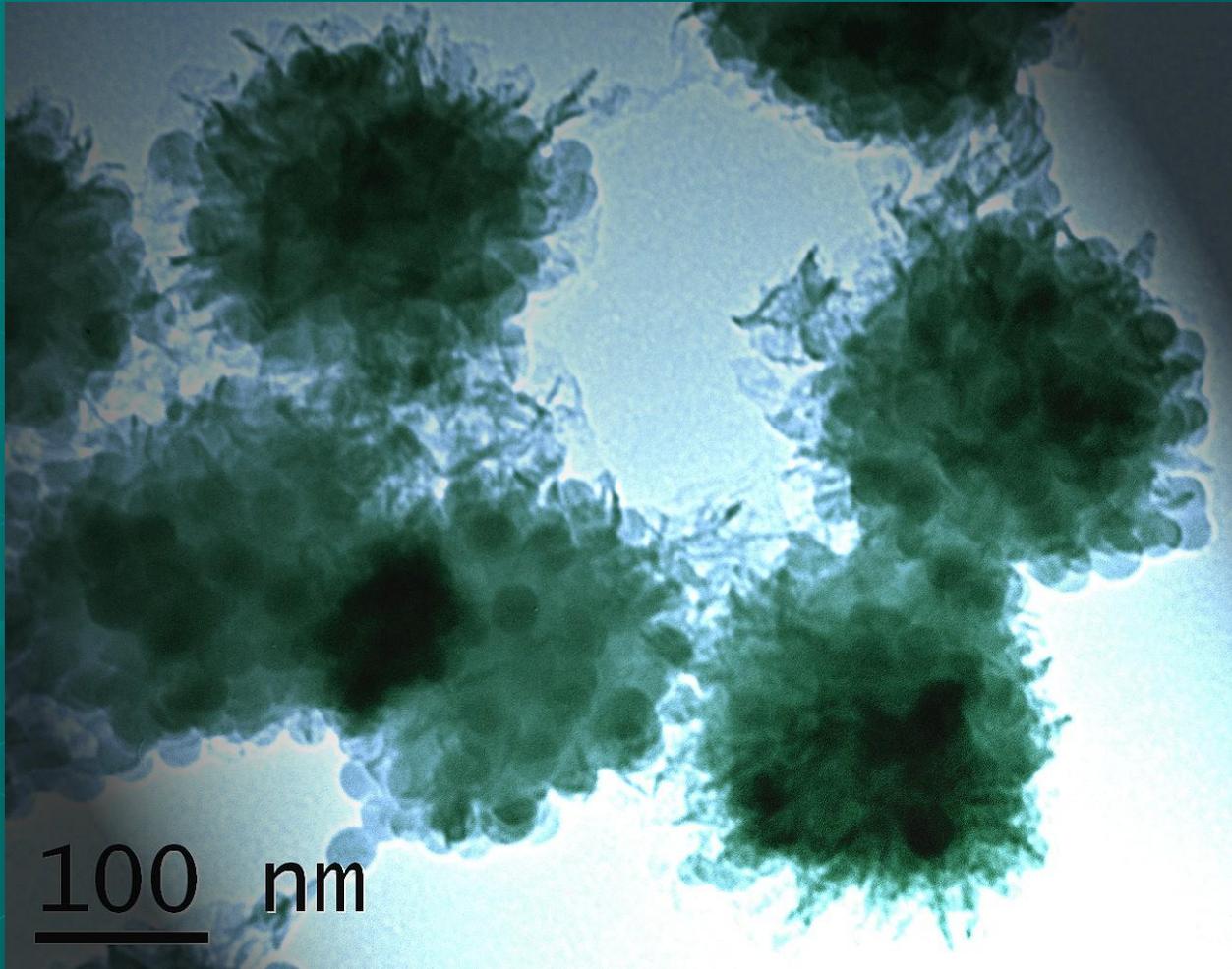
Снижение степени дисперсности дисперсности коллоидной системы происходит посредством коагуляции или коалесценции.

- **Коагуляция** (от лат. coagulatio—створаживание), — сцепление частиц дисперсной фазы в свободнодисперсной системе (характерно для зелей). При этом либо выпадает в осадок дисперсная фаза, либо застывает весь коллоидный раствор в студень—гель.
- При сближении частиц происходит частичное насыщение поверхностных сил в зоне контакта и снижение вследствие этого поверхностной энергии. Коагуляция приводит к переходу свободнодисперсной системы в связнодисперсную структурированную систему.



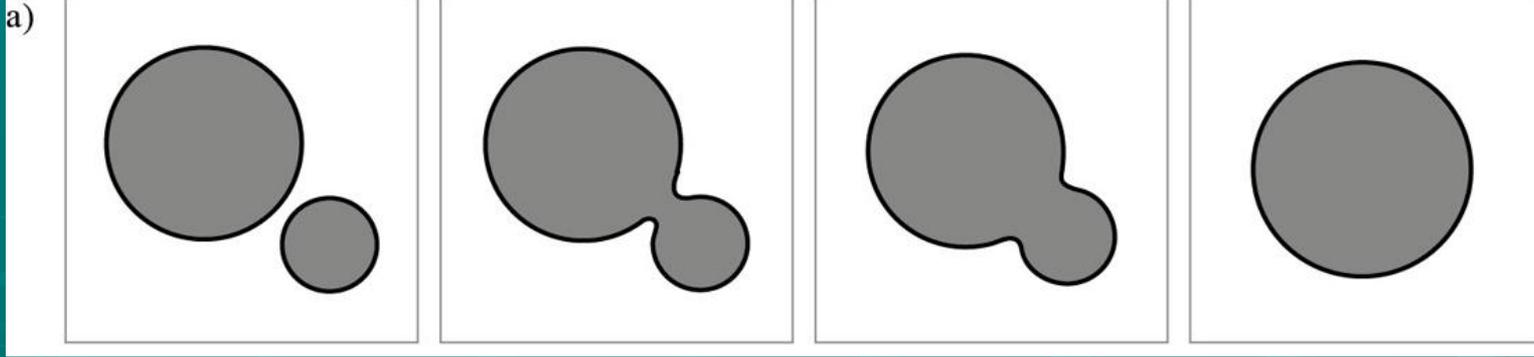
Коагуляцией называют процесс слипания твердых частиц в момент их соприкосновения

Коагуляция



- <http://meltice.com.ua/articles/wasser/tag/mexanicheskaya-ochistka/>

- **Коалесценция** - (от лат. coalesce - срастаюсь, соединяюсь), слияние капель или пузырьков.
- Это самопроизвольный процесс, который сопровождается уменьшением свободной энергии системы.
- Конечным результатом коалесценции может быть распад дисперсной системы на макрофазы.
- Устойчивость частиц к коалесценции определяется температурой и вязкостью среды, межфазным натяжением, размером частиц и наличием на межфазной поверхности молекул ПАВ (стабилизаторов).



- Схематическая диаграмма, иллюстрирующая последовательные стадии **коалесценции**.
 - <http://thesaurus.rusnano.com/wiki/article5246>

Дисперсные системы могут быть свободнодисперсными и связнодисперсными (разбавленные и концентрированные)

В **свободнодисперсных** системах частицы обособлены и участвуют в тепловом (броуновском) движении и диффузии.

В **связнодисперсных** системах частицы образуют сплошную пространственную сетку (дисперсную структуру) – так возникают гели и пористые твердые тела.

Особенности связнодисперсных твердых систем

- Это пористые тела
- наряду с внешней удельной поверхностью наряду с внешней удельной поверхностью они характеризуются размером (радиусом) пор, их объемом и внутренней удельной поверхностью.
- В соответствии с классификацией М.М. Дубинина все пористые тела можно разделить на три класса (в зависимости от размеров пор) :

1. **микropopистые** тела с радиусом пор

до $2 \cdot 10^{-9}$ м,

2. **мезопopистые** (переходнопористые) -

от $2 \cdot 10^{-9}$ м до $50 \cdot 10^{-9}$ м,

3. **макropopистые**

- более $50 \cdot 10^{-9}$ м

Важно для силикатных технологий!

- Коагуляция и срастание частиц придают дисперсной системе качественно новые, *структурно-механические* (реологические) свойства; **дисперсная структура приобретает прочность** и, тем самым, **способность служить материалом** .

Т.о. : **в основу классификации**
разнообразных дисперсных систем
могут быть положены различные
признаки:

- Агрегатное состояние и связанность составляющих фаз.
- Дисперсность;
- Концентрация;
- Устойчивость и её природа.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ и НАНОЧАСТИЦ

I. Методы диспергирования:

1. - механическое измельчение , в т.ч. пневмоимпульсное дробление;
2. - дробление ультразвуком ;
3. - электрический метод ;
4. - метод пептизации;
5. - испарения (конденсации)

Зависимость удельной поверхности от размера частиц

Длина стороны куба а, см	Число кубов	Суммарная поверхность, м ²	<u>Удельная поверхность</u> , см ⁻¹
1	1	$6 \cdot 10^{-4}$	6
10^{-1}	10^3	$6 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^1$
10^{-2}	10^6	$6 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^2$
10^{-3}	10^9	$6 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^3$
10^{-4}	10^{12}	6	$6 \cdot 10^4$
10^{-5}	10^{15}	$6 \cdot 10^1$	$6 \cdot 10^5$
10^{-6}	10^{18}	$6 \cdot 10^2$	$6 \cdot 10^6$
10^{-7}	10^{21}	$6 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^7$

Влияние кавитационного ультразвукового воздействия на диспергирование порошковых материалов

- Порошки всегда агломерированы. Агломерирование объясняется адгезией частиц под действием сил Ван дер Ваальса, которые увеличиваются в случае наличия наночастиц.
- **Ультразвуковое диспергирование** основано на явлении акустической кавитации – образование и схлопывание полостей в жидкости под действием ультразвука.
- Частицы при этом разрушаются в результате многократного воздействия на их поверхность импульсных нагрузок, сопровождающих замыкание кавитационных пузырьков.

Дробление ультразвуком

Механизм хрупкого разрушения

- При УЗ облучении кристалла его поверхность и границы зерен подвергаются циклическим сжимающе-растягивающим нагрузкам. При этом на поверхности кристалла и на границах зерен одновременно с изменением возникающих напряжений меняется концентрация вакансий.
- В результате циклического изменения концентрации вакансий количество вакансий, поглощаемых поверхностью и границами зерен, меньше, чем диффундирующих вглубь кристалла. **Таким образом, со свободной поверхности и границ зерен происходит «накачка» вакансий в объем кристалла.**

- Образующиеся дислокационные петли создают в кристалле дополнительные напряжения. С увеличением размера петель и их плотности увеличивается и величина внутренних напряжений.
- При достижении определенной критической плотности и размера дислокационных петель происходит разрушение материала.
- Для хрупких образцов (Si, Ge) критическая плотность петель, приводящая к разрушению кристалла, составляет $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$.
- В таких кристаллах образуется большое количество вторичных магистральных трещин и разрушение происходит с образованием множества мелких осколков

Хрупко-пластичное разрушение под действием ультразвука

Разрушение пластичных материалов при УЗ воздействии не может быть связано с образованием в них скоплений дислокационных петель, а вызывается формированием скоплений **краевых** дислокаций одного знака с высокой плотностью.

Механизм разрушения при ультразвуковом воздействии в этом случае связан с образованием вблизи свободной поверхности и границ зерен пучности **стоячей ультразвуковой** волны и - скоплений краевых дислокаций за счет «переползания» дислокаций из объема.

Разрушение происходит при превышении критического значения плотности дислокаций.

- Кроме того, возможно также измельчение за счет соударения частиц порошка, возникающего при их беспорядочном движении под действием ультразвука.
- Применение ультразвука по сравнению с другими видами размола (в шаровой, планетарной, вибрационной и других мельницах) исключает засорение порошков примесями, так как мелющие тела отсутствуют.



21.9.1898 —
12.7.1972

- В 1928г. Петр Александрович Ребиндер В 1928г. Петр Александрович Ребиндер открыл адсорбционное понижение прочности (эффект Ребиндера) В 1928г. Петр Александрович Ребиндер открыл адсорбционное понижение прочности (эффект Ребиндера) и в 40 В 1928г. Петр Александрович Ребиндер открыл адсорбционное понижение прочности (эффект Ребиндера) и в 40—50-х годах на основе развития этого направления и исследования структурообразования в дисперсных системах создал физико-химическую механику.
- **Физико-химическая механика** — наука о явлениях, происходящих в технологических процессах, основу которых составляют различные формы

Эффект Ребиндера

- —это адсорбционное —это адсорбционное понижение —это адсорбционное понижение прочности —это адсорбционное понижение прочности, или изменение механических свойств твёрдых тел вследствие —это адсорбционное понижение прочности, или изменение механических свойств твёрдых тел вследствие физико-химических процессов —это адсорбционное понижение прочности, или изменение механических свойств твёрдых тел вследствие физико-химических процессов, вызывающих уменьшение поверхностной (межфазной) энергии тела. Проявляется в снижении прочности и возникновении хрупкости, уменьшении долговечности, облегчения диспергирования.

- **Способы испарения** (конденсации), или газо-фазный синтез получения нанопорошков основаны на испарении металлов, сплавов или оксидов с последующей их конденсацией в реакторе с контролируемой температурой и атмосферой. Фазовые переходы пар-жидкость-твердое тело или пар-твердое тело происходят в объеме реактора или на поверхности охлаждаемой подложки или стенок.
- Сущность способа состоит в том, что исходное вещество испаряется путем интенсивного нагрева, с помощью газа-носителя подается в реакционное пространство, где резко охлаждается.

II. Методы конденсации

физические методы:

а - метод замены растворителя

б - метод конденсации паров

химические методы:

- реакции восстановления



- реакции окисления



- реакции обмена



- реакции гидролиза



Мицеллярная теория строения КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ

Мицелла (лат. mica – крошка или *micellum* – кусочек) -

это отдельная частица дисперсной фазы коллоидного раствора с жидкой дисперсионной средой.

Интермицеллярная жидкость – жидкая дисперсионная среда.

Мицелла состоит из:

1. ядра;
2. адсорбционного слоя;
3. диффузного слоя.

Ядро состоит из агрегата (микрочастицы малорастворимого вещества) и потенциалопределяющих ионов (ПОИ).

- термины «мицелла» термины «мицелла» и «мицеллярный раствор» ввел в науку в 1858 г. К. Нэгели.

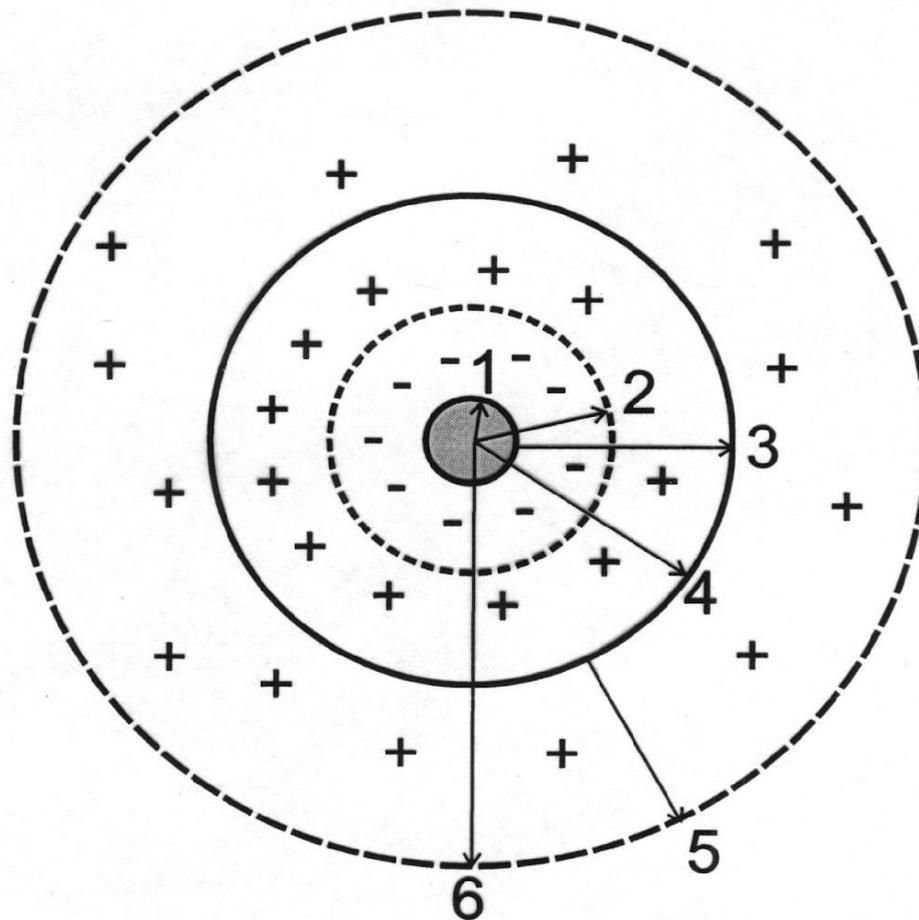


Схема строения мицеллы:
 1 - агрегат; 2 - ядро; 3 - адсорбиционный слой;
 4 - гранула; 5 - диффузный слой; 6 - мицелла

Правило ПАНЕТТА-ФАЯНСА:

Кристаллическую решетку ядра достраивает тот ион, который находится в растворе в избытке и содержится в агрегате или родственен ему.



CuSO_4 взят в избытке n моль;



мицелла





агрегат

m моль

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ взят в избытке n моль:



X – не вошли в

адсорбционный слой

мицелла

гранула



ядро

противоионов

диффузный
слой

адсорбционный слой