

# Лекция 8

## ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

**Самопроизвольные процессы, протекающие на границе раздела двух фаз, называются **поверхностными явлениями**. Они протекают *in vivo* на развитых поверхностях раздела и играют важную роль в **дыхании, пищеварении и экскреции**.**

**Поверхность кожи – 1,5 м<sup>2</sup>,**

**эритроцитов – 3000 м<sup>2</sup>**

**альвеол – 1000 м<sup>2</sup>**

# План

**8.1 Поверхностная энергия и  
поверхностное натяжение.**

**8.2 Адсорбция ПАВ на границе  
жидкость-газ.**

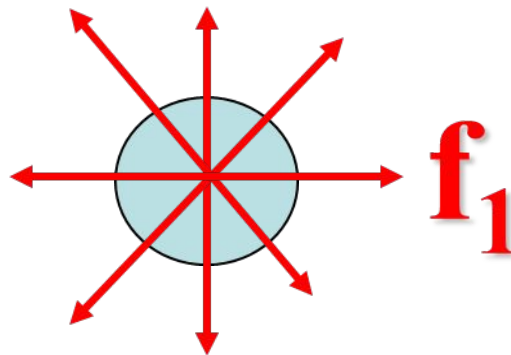
**8.3 Адсорбция на твердых  
адсорбентах.**

**8.1 Свободную поверхностную энергию  $G_s$  накапливают молекулы поверхностного слоя, что связано с различным энергетическим состоянием молекул вещества в межфазном поверхностном слое и в глубине фазы. Рассмотрим состояние молекул в системе: вода – водяной пар.**

На молекулу воды, находящуюся в глубине жидкой фазы, действуют силы межмолекулярного взаимодействия ( $f_1$ ), причем **их равнодействующая равна нулю вследствие симметрии силового поля.**

**пар**

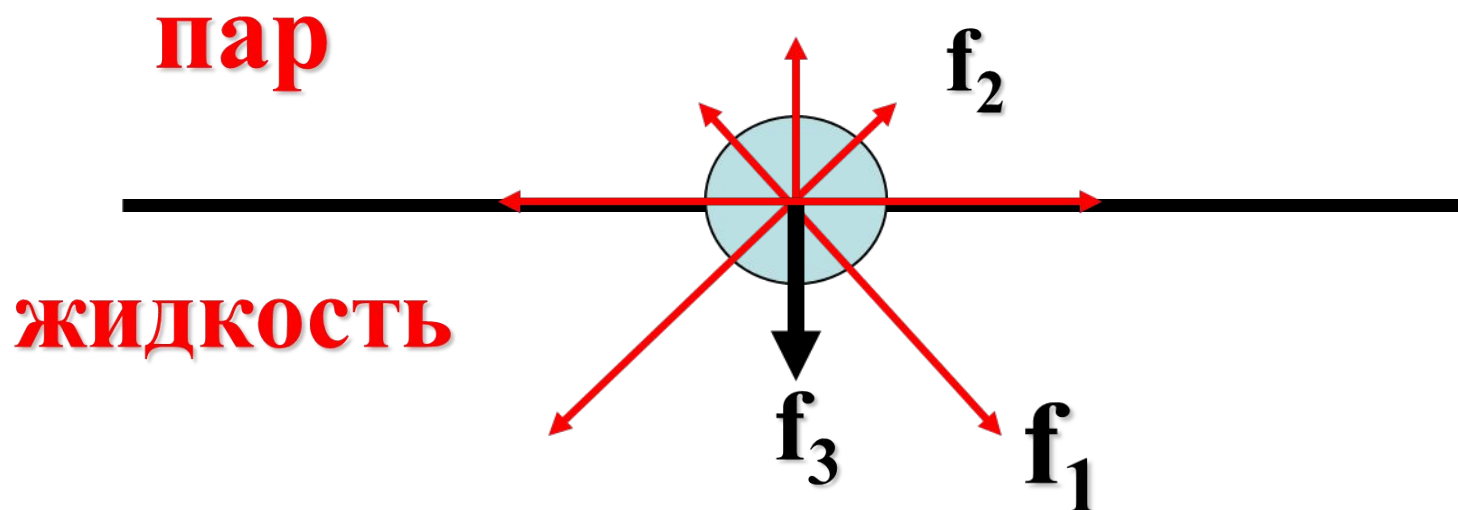
**жидкость**



$$\Sigma f_1 = 0$$

Молекула на границе раздела фаз в большей степени испытывает действие межмолекулярных сил со стороны жидкой фазы ( $f_1$ ), чем со стороны газообразной ( $f_2$ ).

**Результирующий вектор силы ( $f_3$ )  
направлен внутрь жидкости.**



**Сила  $f_3$  создает внутреннее (межмолекулярное) давление жидкости, которое для воды составляет 14 000 атм/см<sup>2</sup>. Межмолекулярное давление — это причина того, что жидкости практически несжимаемы.**

**Вследствие нескомпенсированности сил межмолекулярного взаимодействия, поверхностный слой имеет избыточную свободную энергию  $G_s$  (по сравнению с объемом жидкости):**

$$G_s = \sigma \times S$$

**где  $S$  – площадь поверхности раздела фаз,  
 $\text{м}^2$**

**$\sigma$  – коэффициент пропорциональности, называемый **поверхностным натяжением**.**



$$\sigma = \frac{G_s}{S}, \quad \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н}}{\text{м}}$$

*Поверхностное натяжение*

– это поверхностная энергия  
 единицы площади  
 поверхности раздела фаз.

**Поверхностное  
натяжение – важная  
характеристика  
жидкостей, зависящая  
а) от температуры,  
б) от полярности  
среды.**

**С увеличением температуры  
поверхностное натяжение жидкостей  
уменьшается, т.к. разрывается часть  
связей межмолекулярного  
взаимодействия.**

**С увеличением полярности жидкости,  
ее поверхностное натяжение растет, т.  
к. возрастают силы  
межмолекулярного взаимодействия.**

# Поверхностное натяжение жидкостей при 298 К

Жидкость	$\varepsilon$	$\sigma \times 10^3$ н/м
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (безводная)	101	476
$\text{H}_2\text{O}$	78,5	72,7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	24,3	22,3
$\text{C}_6\text{H}_{14}$	1,89	18,4

**Поверхностное натяжение –  
важная характеристика  
биологических жидкостей.**

**В норме  $\sigma$  крови равно  $45,4 \times 10^{-3}$   
н/м. Изменения  $\sigma$  крови  
свидетельствует о наличии  
онкологических заболеваний,  
анафилактическом шоке и других  
заболеваниях.**

Согласно второму  
закону

термодинамики

$$G_s \rightarrow \min.$$

Это стремление  
реализуется

за счет **уменьшения площади**

**поверхности** раздела двух фаз:

жидкости принимают форму шара, а

маленькие капли сливаются в

большие.



## **8.2. Адсорбцией**

**называется**

**концентрирование какого-**

**либо вещества в**

**поверхностном слое в**

**результате самопроизвольного**

**перехода его из объема фазы.**

**Молекулы газа**





**Участниками сорбционного  
процесса являются  
адсорбент – вещество, на  
поверхности которого идет  
адсорбция, и адсорбат –  
вещество, которое  
концентрируется на  
поверхности адсорбента.**

**Адсорбция ( $\Gamma$ )** выражается в  
**г/м<sup>2</sup> или моль/м<sup>2</sup> :**

$$\Gamma = \frac{m}{S} \quad \Gamma = \frac{\nu}{S}$$

**m** – масса адсорбата, г

**$\nu$**  – количество адсорбата, моль

**S** – площадь поверхности адсорбента, м<sup>2</sup>

**В зависимости от  
природы сил,  
действующих между  
адсорбентом и  
адсорбатом, различают  
физическую и  
химическую адсорбцию.**

# **Физическая адсорбция**

**обусловлена**

**межмолекулярным**

**взаимодействием адсорбата**

**и адсорбента. Энергия**

**такого взаимодействия**

**составляет всего 4-40**

**кДж/моль.**

# Для физической адсорбции

характерны:

- **обратимость**: одновременно с адсорбцией протекает десорбция,
- **неспецифичность**: она подчиняется правилу «подобное растворяется в подобном»,
- **экзотермичность** ( $\Delta_{\text{адс}} H < 0$ )

# **Химическая адсорбция**

**(хемосорбция)** протекает тогда,

когда между адсорбентом и

адсорбатом образуются

ковалентные связи. Энергия связи

при хемосорбции составляет

40-400 кДж/моль, что делает ее

практически необратимой,

специфичной и локализованной.

**Адсорбция** – частный случай сорбции.

## **Сорбция**

**Адсорбция –  
поглощение  
вещества  
поверхностью  
другого вещества**



**адсорбция**

**Абсорбция –  
поглощение  
вещества всем  
объемом другого  
вещества**



**абсорбция**

**Особый интерес представляет адсорбция  
поверхностно-активных веществ на границе  
ЖИДКОСТЬ-ГАЗ.**

$\sigma$ , Н/М

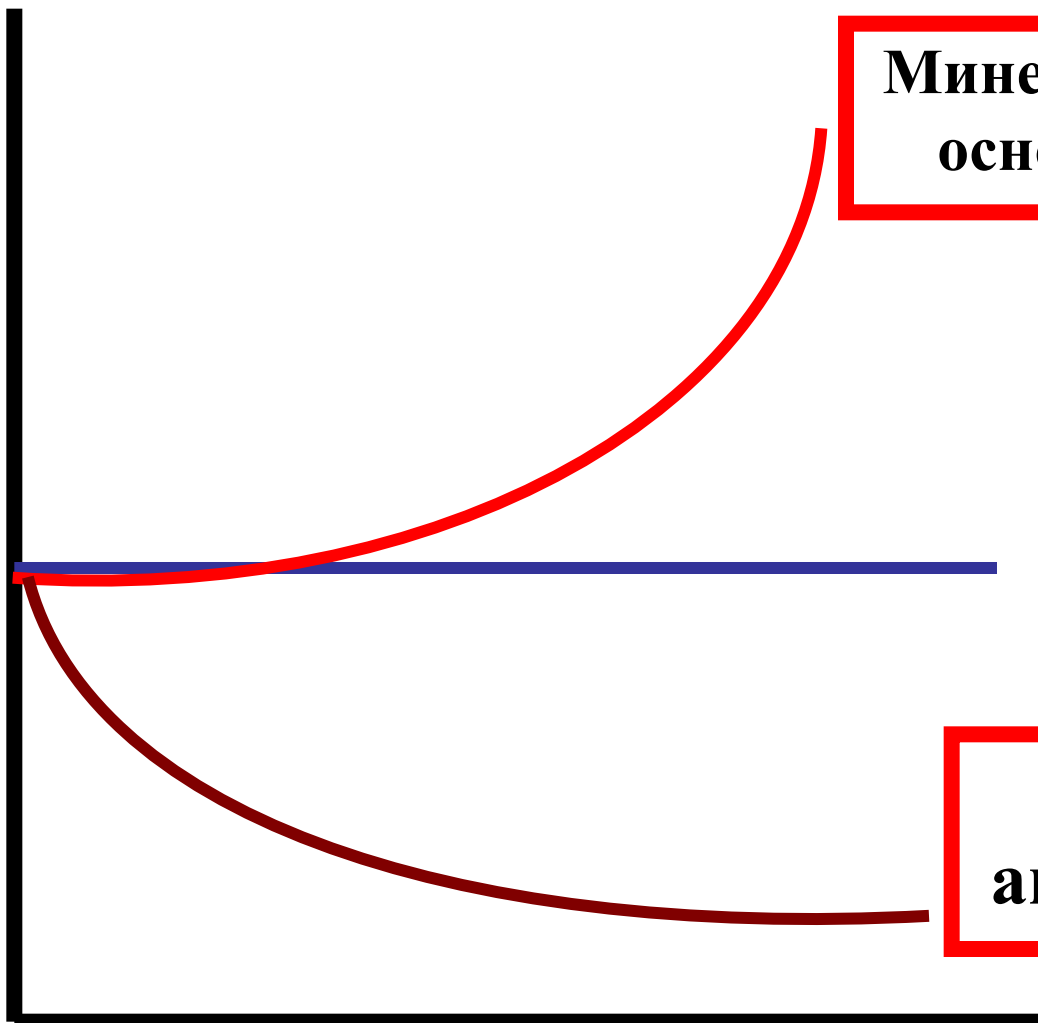
H<sub>2</sub>O

**Минеральные кислоты,  
основания и их соли**

**Сахара**

**Поверхностно-  
активные вещества**

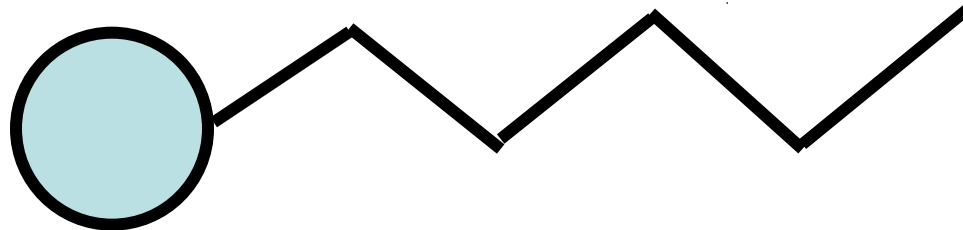
**Концентрация**





**Поверхностно-активными (ПАВ)**  
называются вещества, уменьшающие  
поверхностное натяжение жидкостей.

**Их молекулы амфифильны и**  
**асимметричны; они состоят из**  
**неполярного гидрофобного радикала**  
**и полярной гидрофильной группы**



# Классификация ПАВ

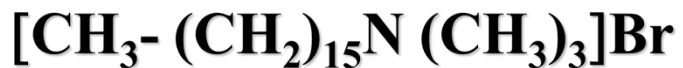
## ПАВ



### Электролиты (ионогенные)

1) катионоактивные:

соли и гидроксиды  
алкиламмония



2) анионоактивные:

соли карбоновых кислот



соли сульфокислот



### Неэлектролиты (неионогенные)

Карбоновые кислоты  $\text{R-COOH}$ ,

Сульфокислоты  $\text{R-SO}_3\text{H}$ ,

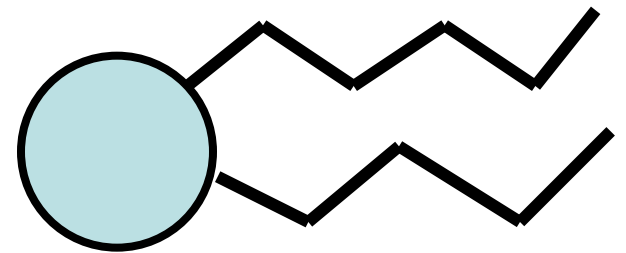
Спирты  $\text{R-OH}$ ,

Тиолы  $\text{R-SH}$ ,

Амины  $\text{R-NH}_2$

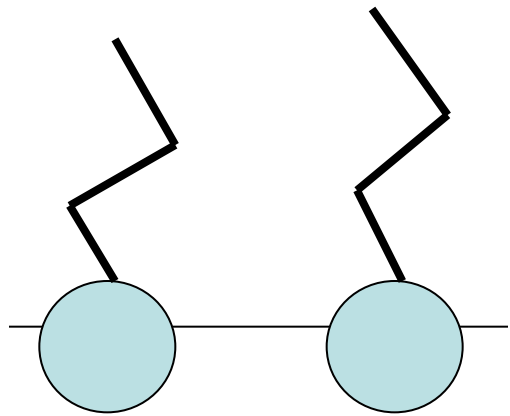
**Поверхностно-активными  
являются многие  
биоактивные соединения:**

- **Жиры,**
- **Фосфолипиды**
- **Желчные кислоты**

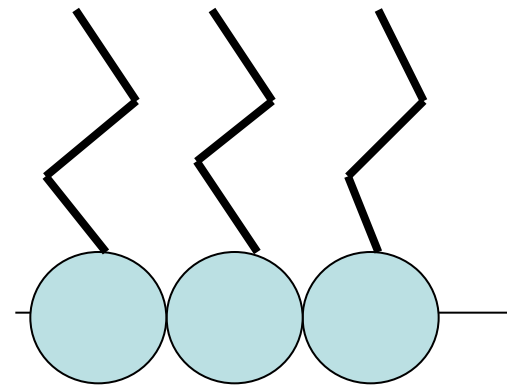


**В соответствии с правилом «Подобное стремится к подобному», гидрофобные радикалы направлены в неполярную фазу (воздух), а гидрофильные группы – в полярную (вода). В результате ПАВы концентрируются на границе раздела двух фаз.**

# Адсорбция ПАВ на границе жидкость-газ



**Ненасыщен-  
ный слой**

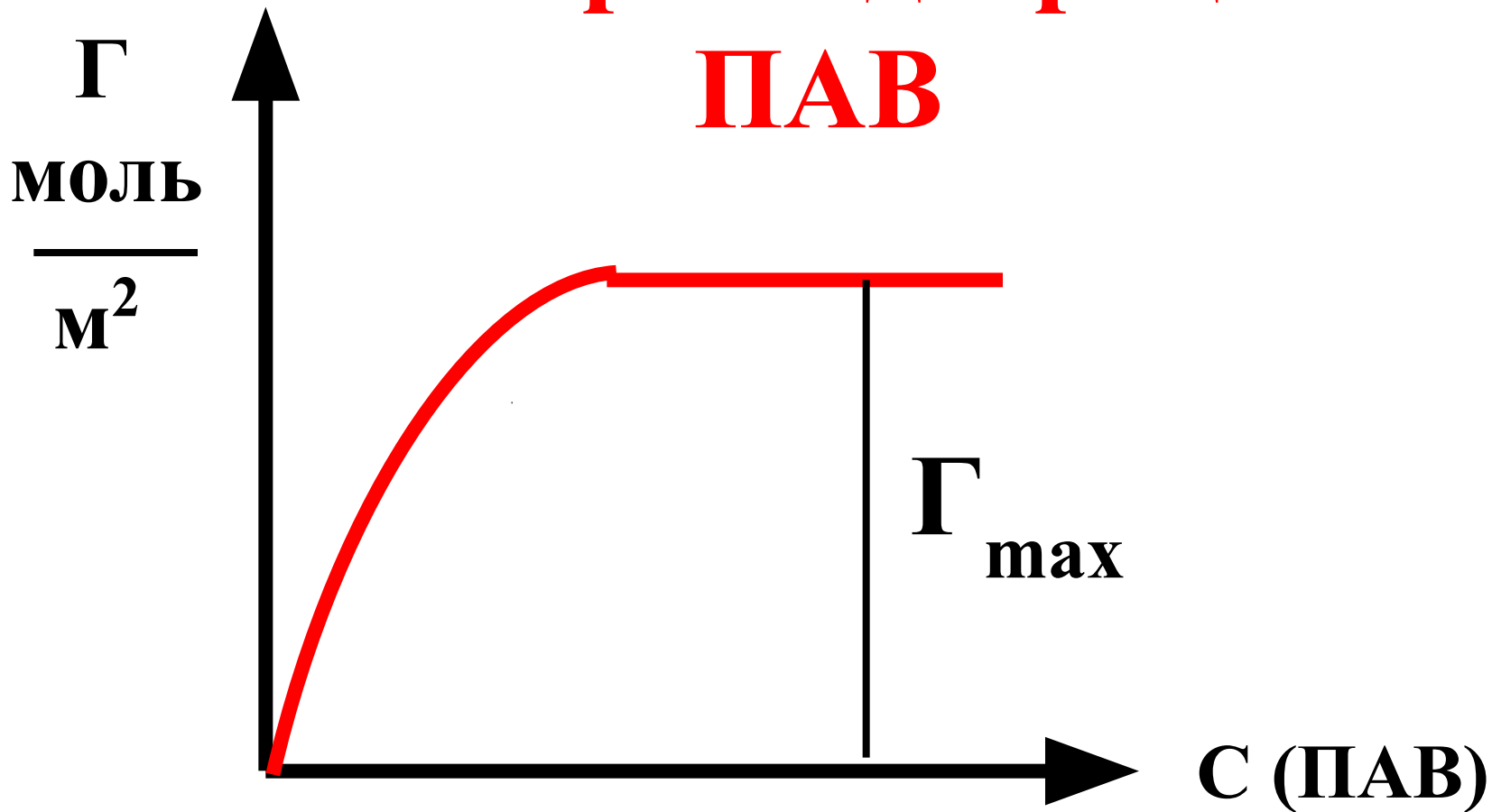


**Насыщен-  
ный слой**

**«частоткол Ленгмюра»**

**Поскольку молекулы ПАВ менее полярны, чем молекулы воды, силы поверхностного натяжения в поверхностном слое уменьшаются.**

# Изотерма адсорбции ПАВ



$\Gamma_{\max}$  – **максимальная адсорбция,**  
**соответствующая насыщенному**  
**МОНОСЛОЮ**

**Зная  $\Gamma_{\max}$  можно рассчитать**

**а) длину молекулы ПАВ ( $\ell$ )**

$$\ell = \frac{\Gamma_{\max} M}{\rho}$$

$\rho$  – плотность ПАВ,  $M$ - молярная масса ПАВ

**б) площадь, занимаемую молекулой  
ПАВ на границе раздела фаз ( $s$ ):**

$$s = \frac{1}{\Gamma_{\max} N_A}$$



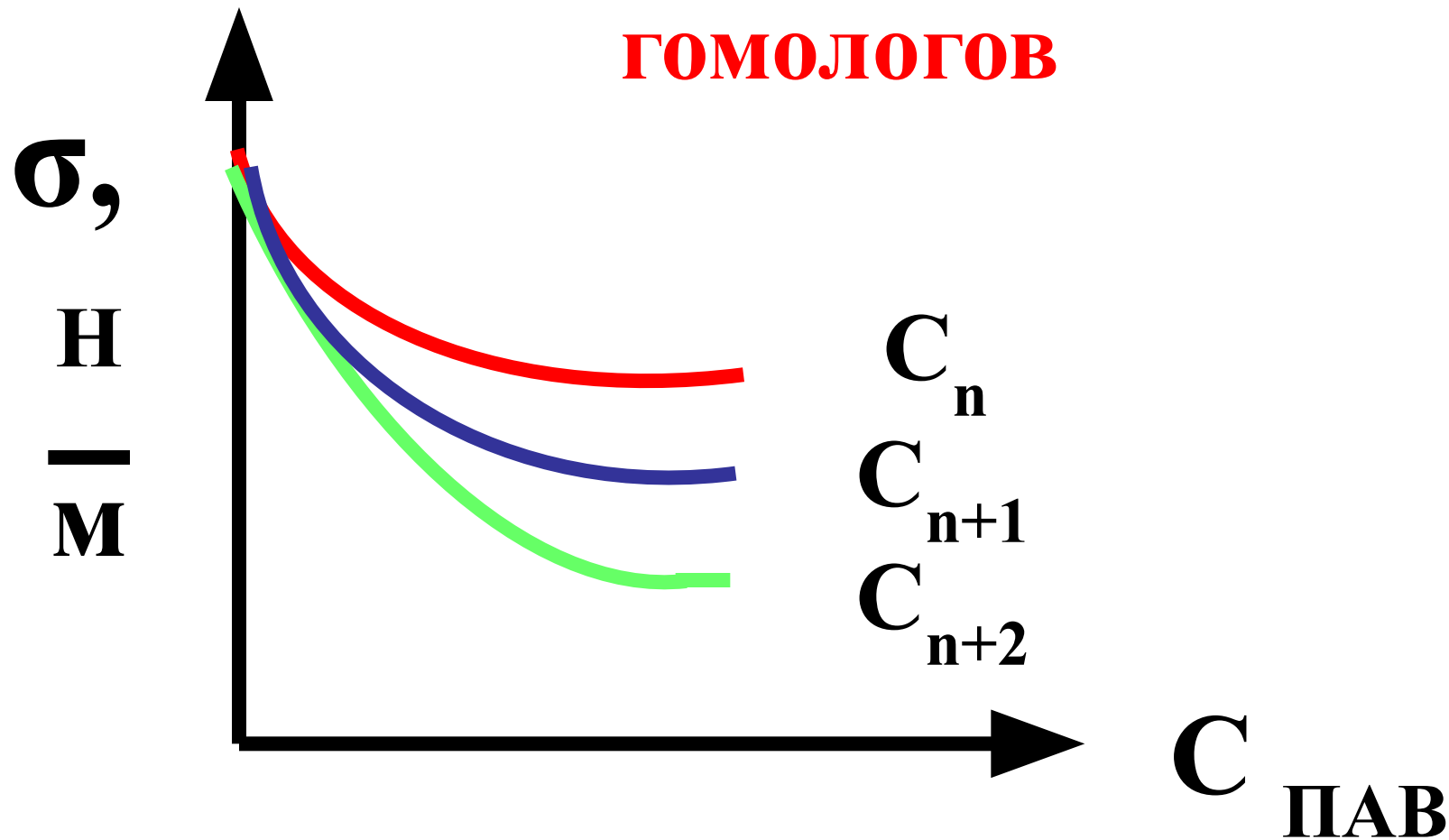
**Важнейшей характеристикой  
ПАВ является их  
поверхностная активность (g):**

$$g = - \frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$$

**где  $\Delta\sigma$  – уменьшение  
поверхностного натяжения жидкости  
при увеличении концентрации ПАВ  
на  $\Delta C$ .**

**Для членов одного  
гомологического ряда (спиртов,  
аминов или карбоновых кислот)  
выполняется **правило Дюкло-  
Траубе** (1888): с увеличением  
длины гидрофобного радикала на  
группу **-CH<sub>2</sub>-** поверхностная  
активность ПАВ возрастает в 3-3,5  
раза при одинаковой молярной  
концентрации.**

# Семейство изотерм поверхностного натяжения гомологов



**Зависимость адсорбции ПАВ от их  
концентрации в растворе  
описывается уравнением Гиббса  
(1878):**

$$\Gamma = - \frac{d\sigma}{dc} \times \frac{C_{\text{ПАВ}}}{RT}$$

**Влияние концентрации ПАВ на  
поверхностное натяжение растворов  
описывается уравнением**

**Шишковского (1909):**

$$\sigma = \sigma_0 - a \ln (1 + b \times c_{\text{ПАВ}})$$

где **a** и **b** – параметры уравнения  
(табл.),

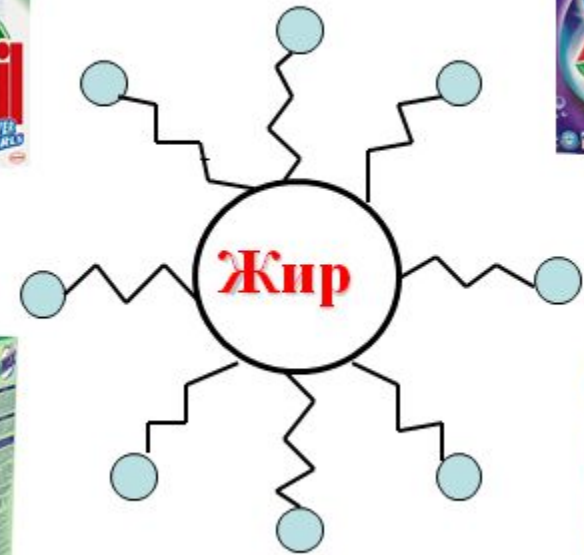
**$\sigma$**  – поверхностное натяжение  
раствора,  **$\sigma_0$**  -поверхностное  
натяжение растворителя

**Для расчета адсорбции  
ПАВ используется  
объединенное уравнение  
Гиббса-Шишковского:**

$$\Gamma = \frac{a}{RT} \times \frac{b \times c}{1 + b \times c}$$

# Применение ПАВ

1) Как моющие средства: молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности жирного пятна, образуя гидрофильную систему, хорошо растворимую в воде.



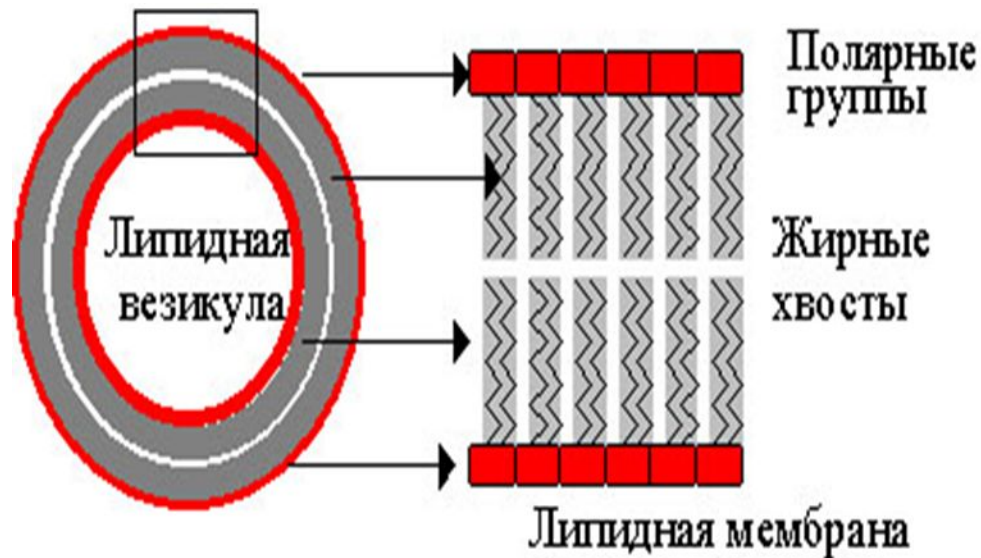
## **2) Как антисептики в хирургии:**

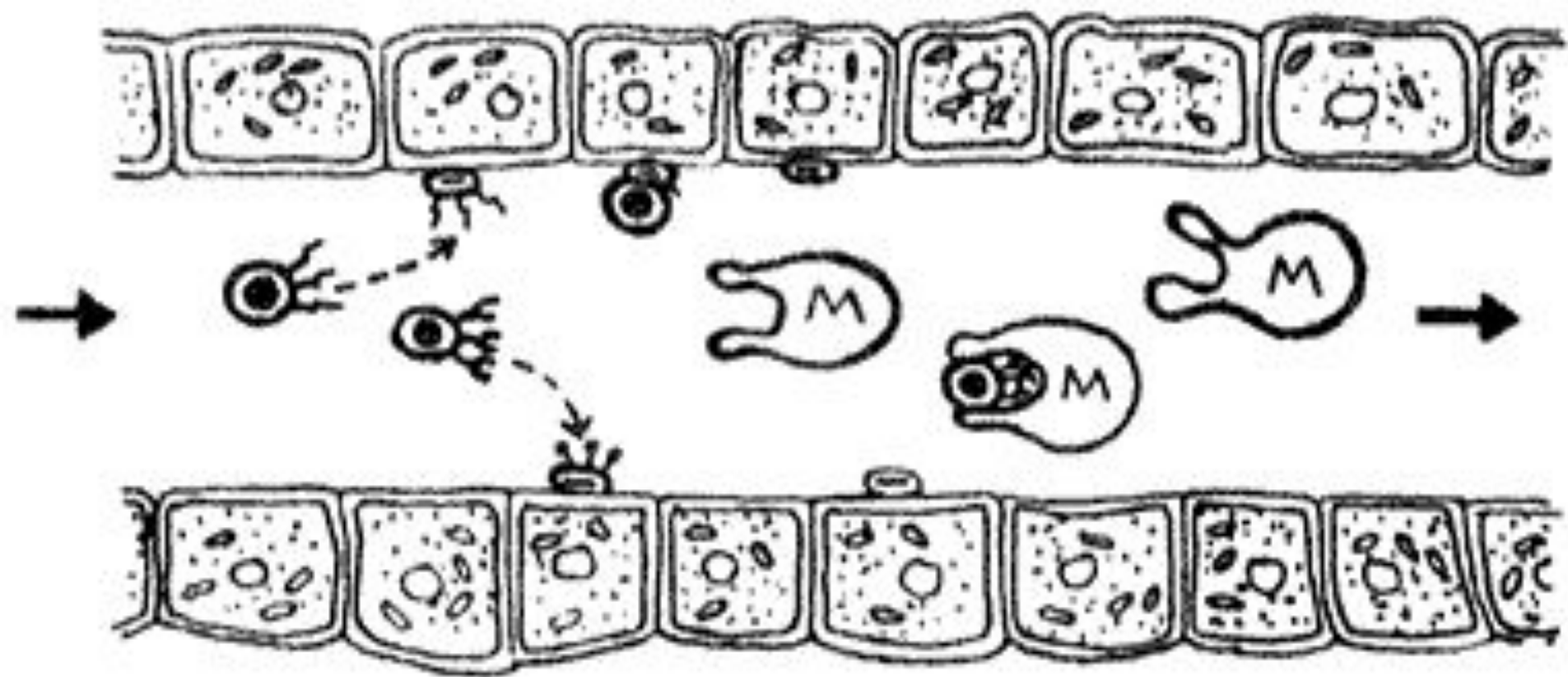
**антимикробная активность  
ионогенных ПАВ значительно  
выше (до 300 раз) активности  
традиционно используемого  
фенола.**



### 3) Для производства липосом.

**Липосома** (греч. «липос» - жир, «сома» - тело) – это надмолекулярная структура, состоящая из бислоя фосфолипидов.





**Липосомы применяются для  
направленной доставки  
лекарственного препарата к  
пораженным органам и тканям.**

## **8.3 Твердые адсорбенты –**

**это природные или синтетические вещества с развитой внутренней или наружной поверхностью, на которой происходит адсорбция из жидкой или газообразной фазы.**

# Важнейшей характеристикой твердых адсорбентов

является их **активная**

**(удельная) поверхность ( $S_a$ ),  
выражаемая в  $\text{м}^2/\text{кг}$  или  $\text{м}^2/\text{г}$ .**

$$S_a \text{ (активированный уголь)} = \\ = 1 \times 10^3 \text{ м}^2/\text{г}$$

$$S_a \text{ (силикагель)} = 465 \text{ м}^2/\text{г}$$

# *Классификация твердых адсорбентов*

1) **Углеродные сорбенты**  
(активированный  
уголь);



2) **алюмосиликаты** –  
алюминиевые соли  
поликремневых кислот;

Например, каолин  
(белая глина)



3) **цеолиты** –

**алюмосиликаты с  
высоким содержанием  
натрия и кальция;**



4) **силикагели** –

**обезвоженный гель  
поликремневой кислоты  
(SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>;**



5) **оксиды и гидроксиды**

**некоторых металлов:**

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,**

**Fe(OH)<sub>3</sub>**



# 6. Пищевые волокна -



**целлюлоза, пектин и  
лигнин, являющиеся  
важным компонентом  
питания человека.**

# **Виды адсорбции на твёрдых адсорбентах**

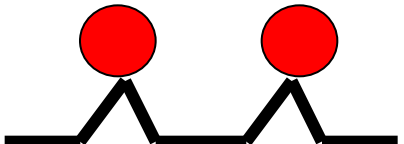
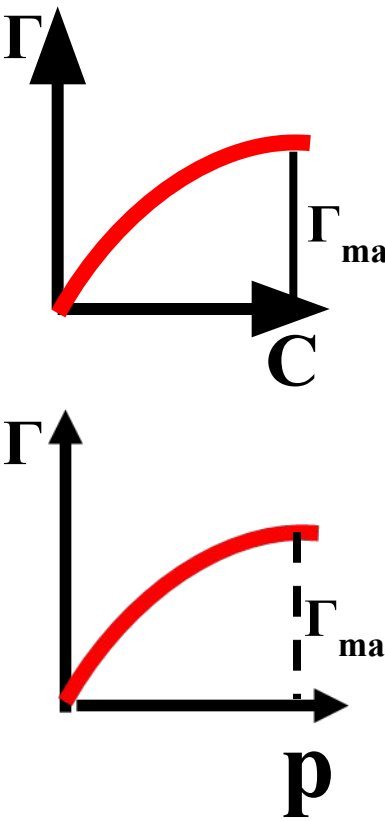
- 1. Молекулярная адсорбция**
- 2. Избирательная адсорбция  
электролитов из их  
растворов**
- 3. Ионообменная адсорбция  
из растворов**



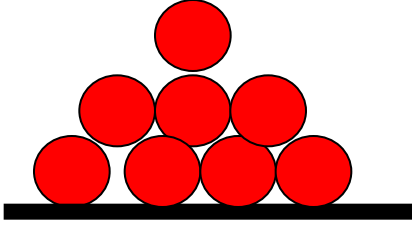
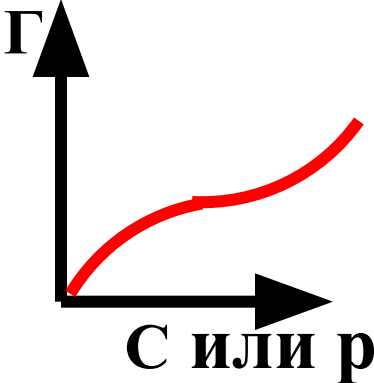
# Молекулярной

называют адсорбцию  
неэлектролитов и слабых  
электролитов из жидкой  
или газообразной фазы  
твердыми адсорбентами.

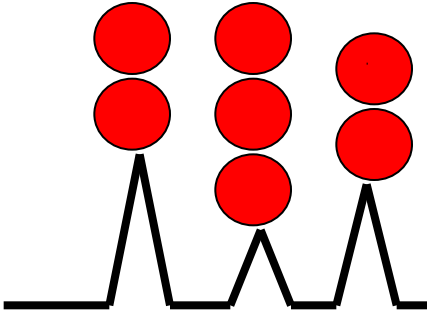
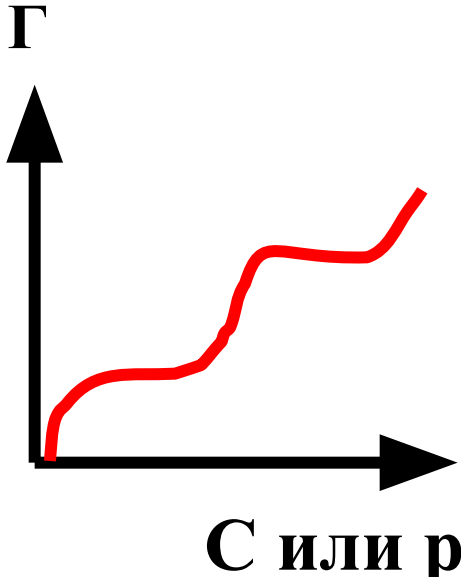
# Некоторые теории молекулярной адсорбции

Название теории	Физическая модель	Изотерма адсорбции	Уравнение изотермы
<p><b>Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра (1915)</b></p>	 <p>Неровности являются активными центрами поверхности. Один центр адсорбирует одну молекулу адсорбата.</p>		$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{K \times c}{1 + K \times c}$ $\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{K \times p}{1 + K \times p}$

# Некоторые теории молекулярной адсорбции

Название теории	Физическая модель	Изотерма адсорбции	Уравнение изотермы
<b>Теория полимолекулярной адсорбции Поляни (1915)</b>	 <p>Поверхность однородна; ее силовое поле притягивает несколько слоев адсорбата</p>		—

# Некоторые теории молекулярной адсорбции

Название теории	Физическая модель	Изотерма адсорбции	Уравнение изотермы
<b>Теория адсорбции БЭТ</b> (1935-1940)			—

Для вычисления молекулярной адсорбции используют **эмпирическое уравнение Фрейндлиха:**

$$x = kc^{1/n} \quad x = kr^{1/n}$$

$x$  – масса адсорбата на 1 грамме адсорбента,

$r$  – равновесное давление в газовой фазе,

$c$  – равновесная концентрация в жидкой фазе,

$k$  – константа Фрейндлиха,

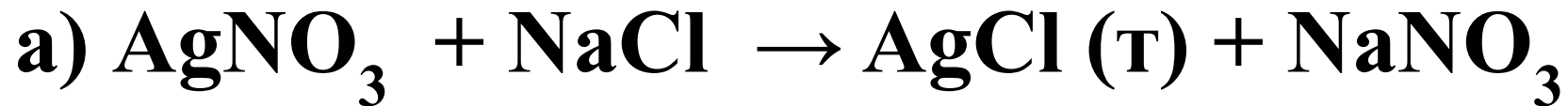
$n$  – параметр уравнения.

**Избирательная  
адсорбция электролитов  
из растворов  
описывается  
правилами Панета-  
Фаянса.**

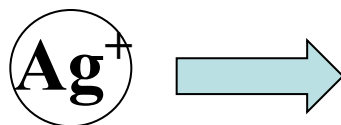
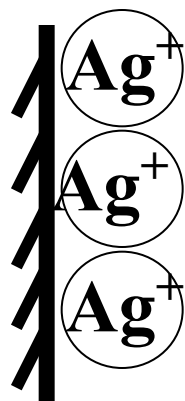
**Правило 1:** на твердой поверхности адсорбируются преимущественно те ионы, которые входят в ее состав.

Такую адсорбцию можно рассматривать как

**дистраивание кристаллической решетки адсорбента.**



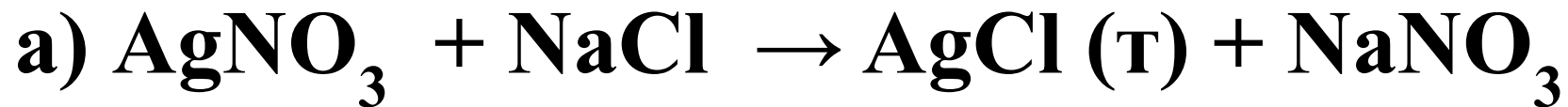
**изб.**



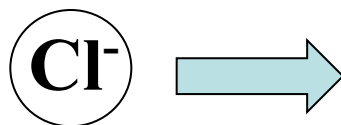
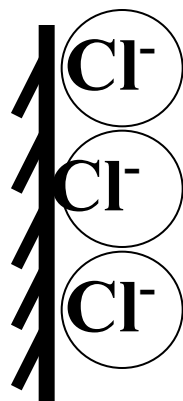
**Потенциал-  
определяю-  
щий ион  
(ПОИ)**

**Поверхность адсорбента заряжается  
положительно**





**изб.**

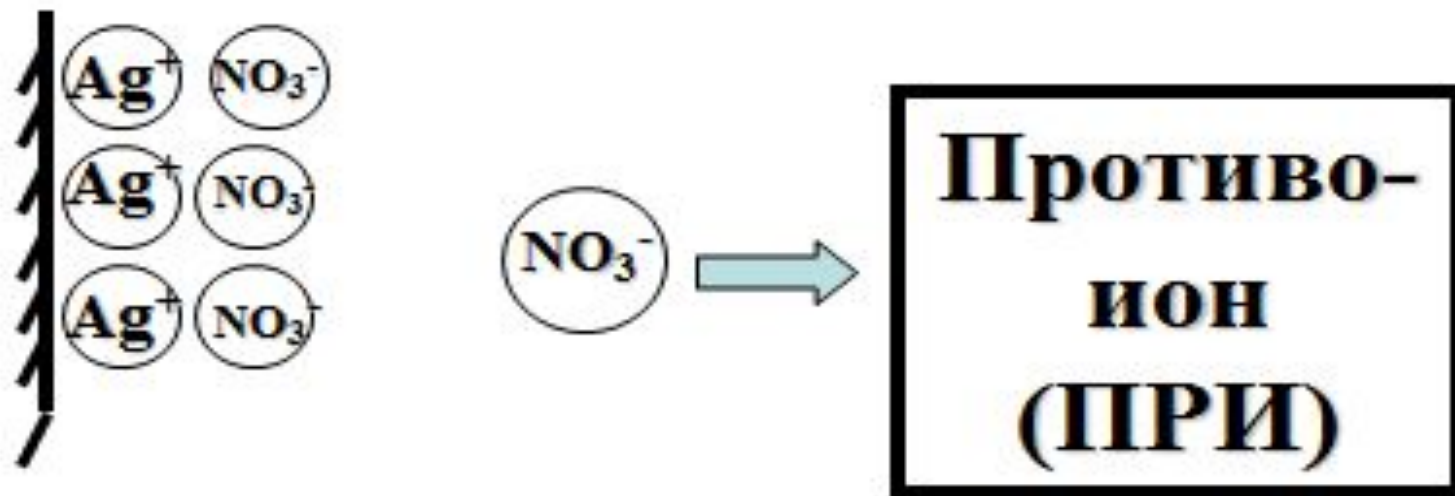


**Потенциал-  
определяю-  
щий ион  
(ПОИ)**

**Поверхность адсорбента заряжается  
отрицательно**

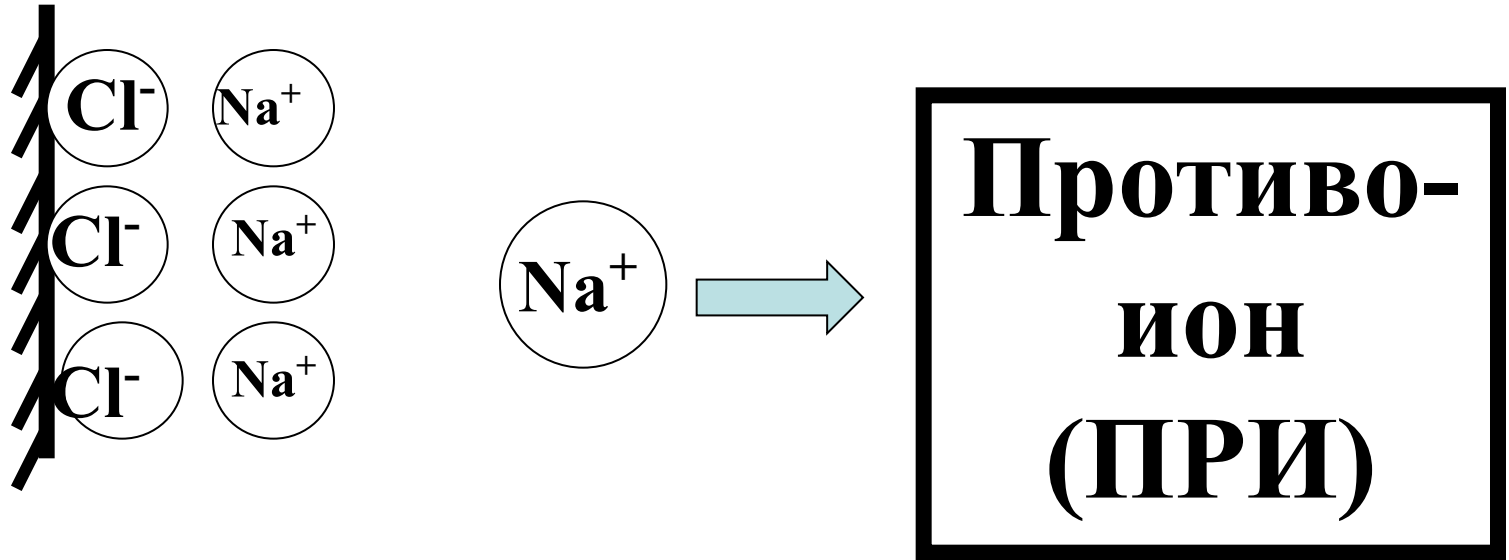
**Правило 2:** на заряженной поверхности адсорбируются ионы противоположного знака.

**а)**



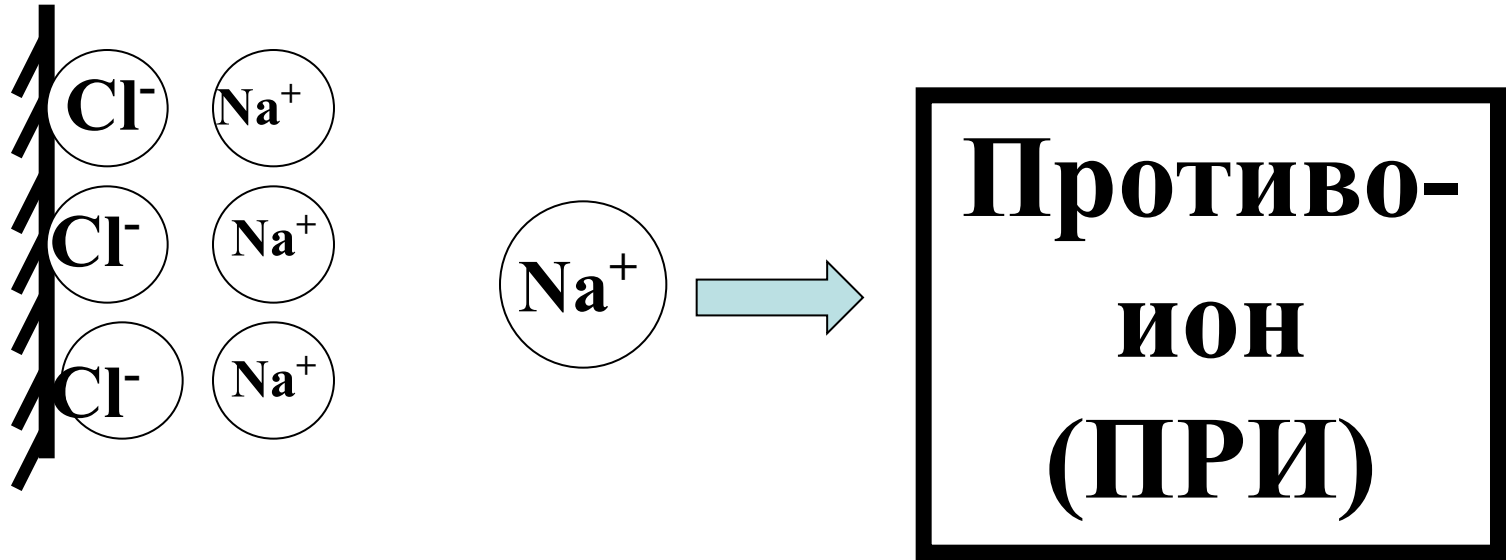
**На твердой поверхности  
формируется двойной  
электрический слой**

б)



**На твердой поверхности  
формируется двойной  
электрический слой**

б)



**На твердой поверхности  
формируется двойной  
электрический слой**

# **Ионообменная адсорбция -**

**это процесс, в котором  
твёрдый адсорбент и  
раствор обмениваются  
одноименно заряженными  
ионами в эквивалентных  
количествах.**

**Сорбенты, способные к обмену ионов, называются ионообменниками или ионитами.**

## **Иониты**

### **Катиониты**

содержат подвижные катионы водорода  $\text{H}^+$  или катионы металлов. К ним относятся алюмосиликаты, цеолиты, силикагели, целлюлоза и другие сорбенты:



Твердая фаза    Раствор    Твердая фаза    Раствор

### **Аниониты**

содержат подвижные гидроксид-ионы  $\text{OH}^-$ . К ним относятся основания  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и другие сорбенты:



Твердая фаза    Раствор    Твердая фаза    Раствор

**R – органическая полимерная основа**

# **Адсорбционная терапия**

**применяется для удаления**

**токсинов и других вредных**

**веществ из организма человека.**

**В современной медицине твердые**

**сорбенты применяются для**

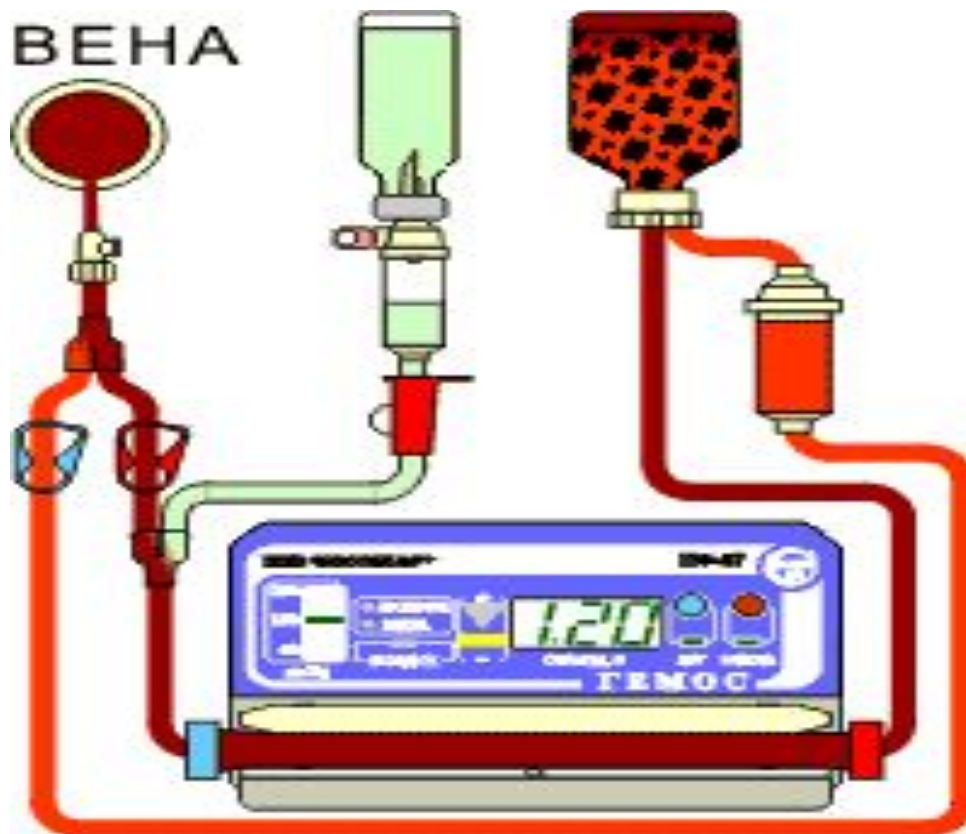
**проведения**

**а)**

**гемо-, лимфо- и плазмосорбции, б)**

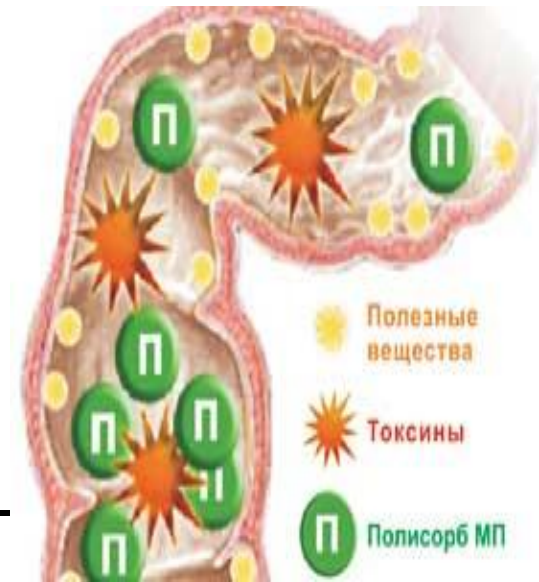
**энтеросорбции.**

**Гемо-, лимфо- и плазмасорбция – это методы очистки биологических жидкостей путем их пропускания через колонки с активированным углем и другими сорбентами (применяется с 60-х годов 20 в.)**





**Энтеросорбция** – это метод лечения, основанный на связывании и выведении из ЖКТ токсичных веществ и аллергенов. **Энтеросорбенты** - лекарственные препараты различной природы осуществляющие связывание токсинов в ЖКТ путем адсорбции, ионного обмена и комплексообразования.



**«Будущее не за  
вводящей, а за  
выводящей  
медициной»**

**проф. Ю.М. Лопухин**

**Благодарим**

**за**

**внимание!!!**