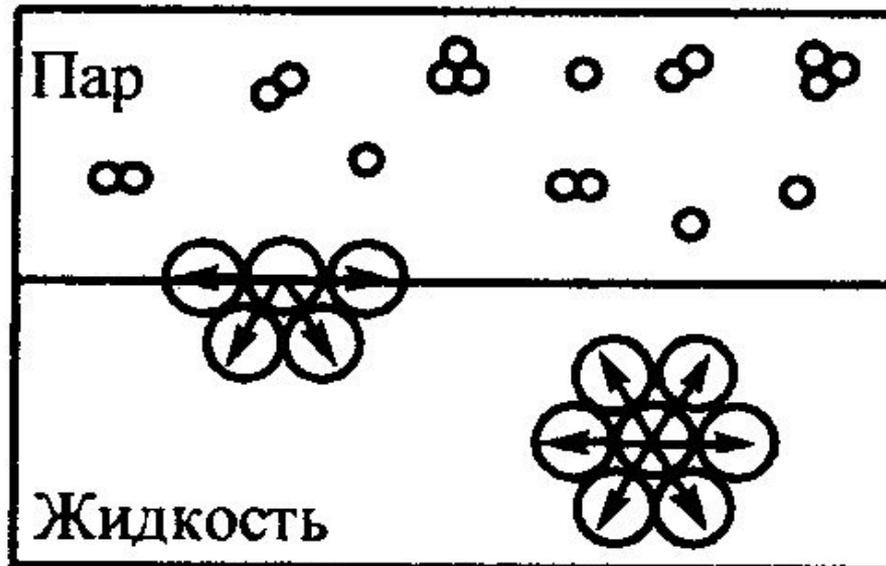


**ПОВЕРХНОСТНЫЕ  
ЯВЛЕНИЯ.  
АДСОРБЦИЯ**

# Поверхностные явления —

процессы происходящие на границе раздела фаз

- Внутри жидкости межмолекулярные силы, действующие на молекулу, уравниваются
- Со стороны газа **равнодействующая**, направлена внутрь жидкости и поверхность раздела жидкости стремится к уменьшению



## Поверхностное натяжение жидкостей



поверхностное натяжение  $\sigma$  – работа, затраченная на создание единицы поверхности раздела фаз.

$$\sigma = \frac{G_s}{S}$$

$$\left[ \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н}}{\text{м}} \right]$$

### Поверхностное натяжение зависит:

1. Природы жидкости;
2. Температуры;  $\sigma \downarrow$ ,  $T \uparrow$
3. Давления;  $\sigma \downarrow$ ,  $p \uparrow$
4. Природы и концентрации растворенных веществ (могут  $\downarrow$ ,  $\uparrow$  и не влиять).

Вода — 72,7 мДж/м<sup>2</sup> (эрг/см<sup>2</sup>),  $\cdot 10^3$  Н/м)

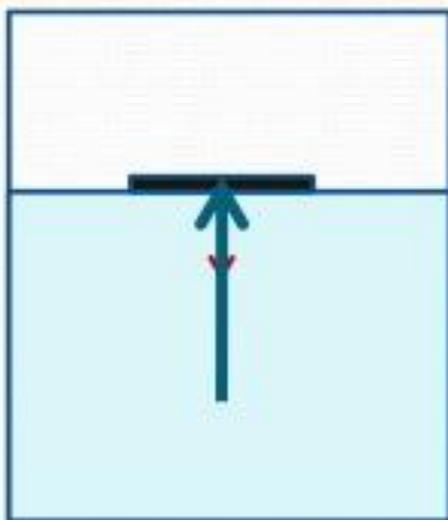
Ртуть — 436

Спирт — 22

Эфир — 17

Сыворотка крови — 46...47

# Примеры явлений поверхностного натяжения



Способность растворенных веществ изменять поверхностное натяжение растворителя называется **поверхностной активностью**.

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

$\Delta\sigma$  - изменение поверхностного натяжения,

$\Delta C$  – изменение концентрации,

$$\Delta\sigma = \sigma_{p-ра} - \sigma_{p-ля}, \text{ Дж/м}^2$$

$$\Delta C = C_{p-ра} - C_{p-ля}, \text{ моль/дм}^3.$$

1. Поверхностно-активные в-ва  
(ПАВ)  $\downarrow \sigma$

$$\sigma_{p-ра} < \sigma_{p-ля}$$

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} < 0$$

2. Поверхностно-инактивные в-ва  
(ПИВ)  $\uparrow \sigma$

$$\sigma_{p-ра} > \sigma_{p-ля}$$

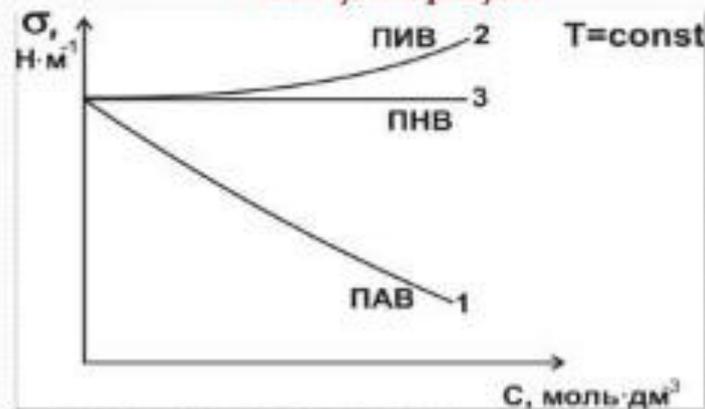
$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} > 0$$

3. Поверхностно-неактивные в-ва  
(ПНВ)

$$\sigma_{p-ра} = \sigma_{p-ля}$$

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = 0$$

*Зависимость  
поверхностного натяжения  
растворов от  
концентрации*



1 – поверхностно-активных;  
2 – поверхностно-инактивных;  
3 – не влияющих на величину поверхностного натяжения вещества.

Поверхностная энергия  $E = S \cdot \sigma$

**зависит от площади и от состава растворов:**

ПАВ-поверхностно активные вещества (мыла, спирты, жирные кислоты)

ПИВ –поверхностно инактивные (неорг-е кислоты, щелочи, соли)

ПНВ - сахара

## ПАВ

**Эндогенные** (образуются в организме: белки, фосфолипиды, жирные кислоты ЖК и их соли, гормоны) и **ЭКЗОГЕННЫЕ** (могут обладать раздражающим, деструктивным действием)

**ПАВ слюны** – смачивают пищу, обладают антимикробным действием)

**ПАВ печени** – в желчи жирные кислоты (ЖК)

Эмульгируют жиры

Активируют фермент липазу

Образуют водорастворимые комплексы с жиром

**ПАВ легких-**

повышают адсорбцию  $O_2$

Препятствуют слипанию альвеол

# Классификация ПАВ в зависимости от природы полярной группы

## ионогенные

В воде диссоциируют на ионы

### Анионные (анионогенные)

диссоциируют на анионы

Это группы:  $\text{COOH}(\text{M})$ ,  $\text{OSO}_2\text{OH}(\text{M})$ ,  $\text{SO}_3\text{H}(\text{M})$ , где М-металл (одно-, двух- или трехвалентный).

Лучше всех снижают поверхностное натяжение в системе.

**Спирты, фенолы,  
карбоновые кислоты**

### Катионные (катионогенные)

диссоциируют на катионы.

меньше снижают поверхностное натяжение, чем анионоактивные

**азотсодержащие соединения;**

### Амфотерные

содержат гидрофильную и гидрофобную группировки, благодаря чему в щелочной среде обладают свойствами анионных ПАВ, а в кислой катионных.

## Неионогенные

Не диссоциируют на ионы

эфиры сахарозы, мальтозы и других сахаров



# Дифильное строение молекулы ПАВ:

Это значит, что они содержат одновременно полярную группу и неполярный углеводородный радикал.

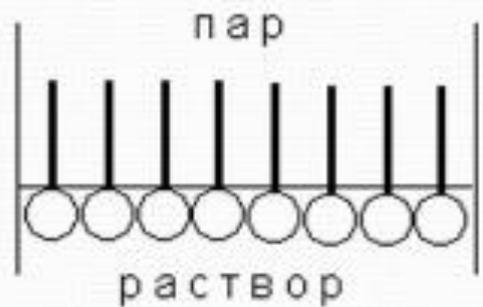
Молекула ПАВ состоит из:

- неполярной гидрофобной углеводородной группы ("хвост")
- полярной гидрофильной группы ("голова"):  
-OH, -COOH, -C(O)-O-, -NH<sub>2</sub>; -SO<sub>3</sub>H (функциональные группы)

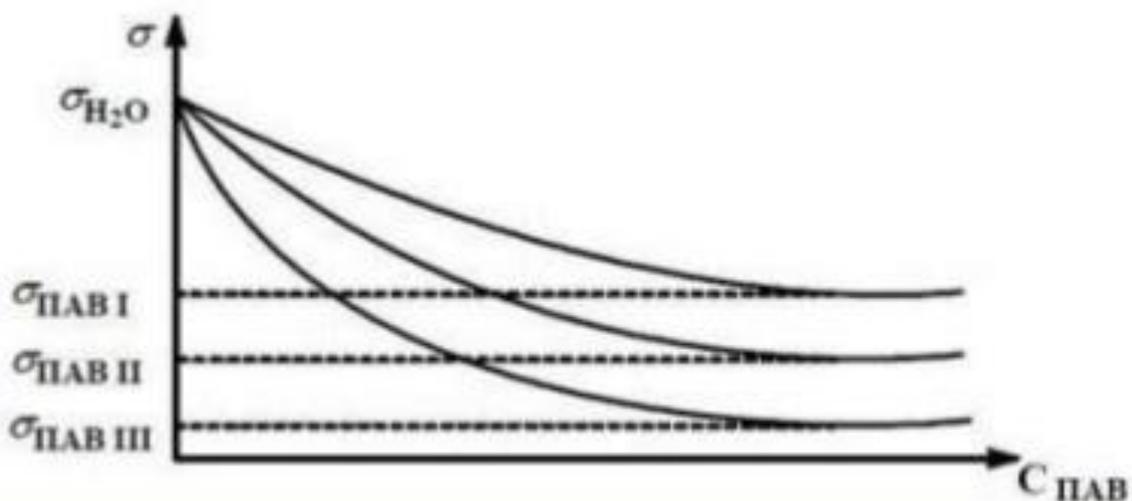
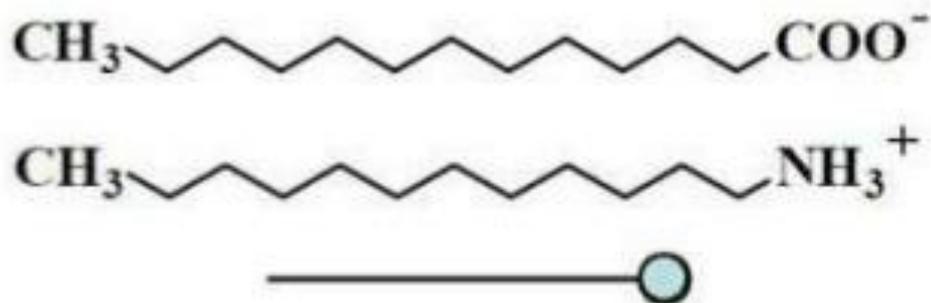


при повышении концентрации происходит насыщение адсорбционного слоя и на поверхности раздела фаз образуется слой "вертикально" ориентированных молекул ПАВ

**Расположение таких молекул в поверхностном слое энергетически наиболее выгодно при условии ориентации молекул полярной группой к полярной фазе (полярной жидкости), а неполярной – к неполярной фазе (газу или неполярной жидкости).**



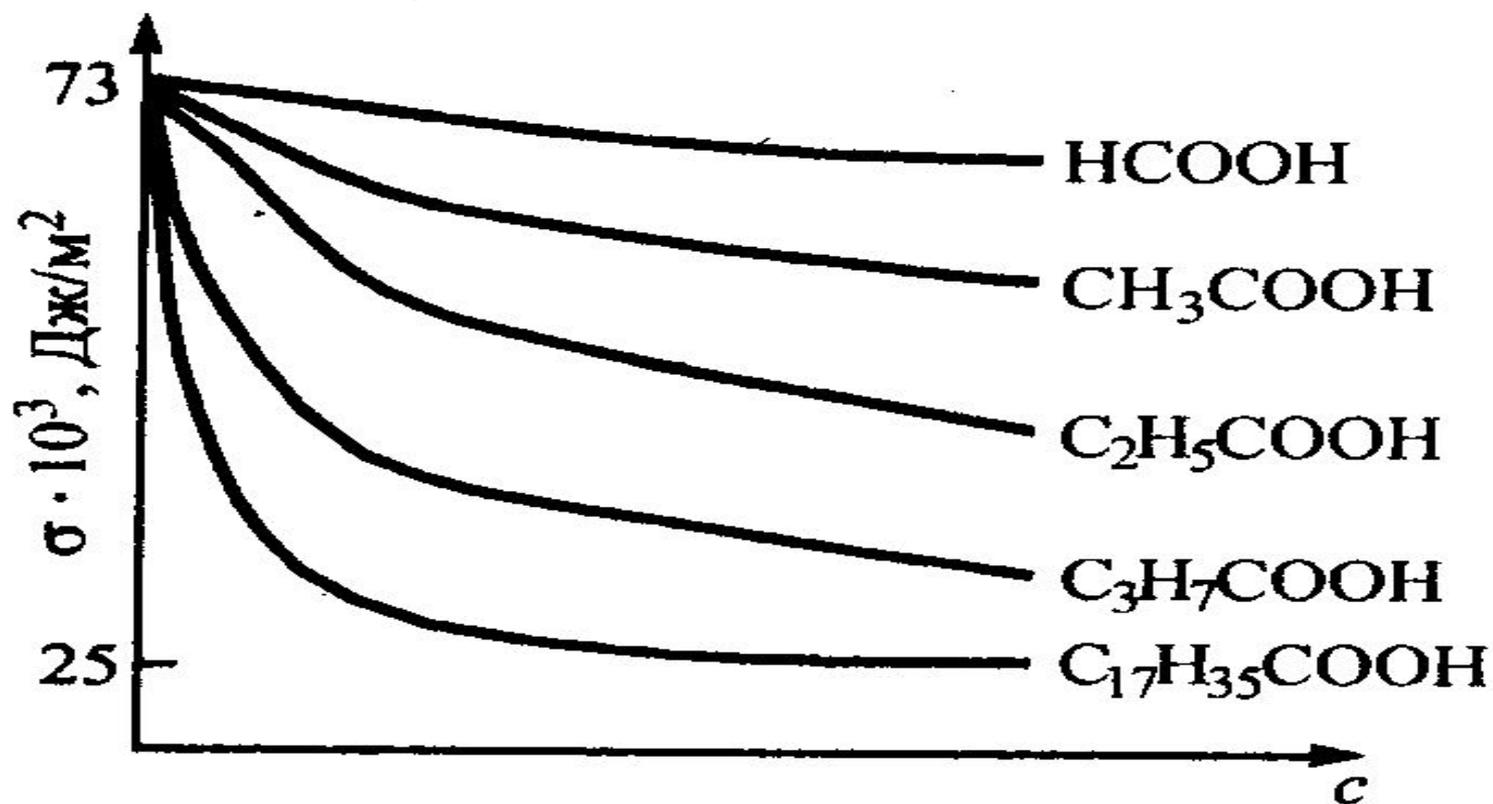
Ионогенные ПАВ — органические кислоты, амины и их соли.



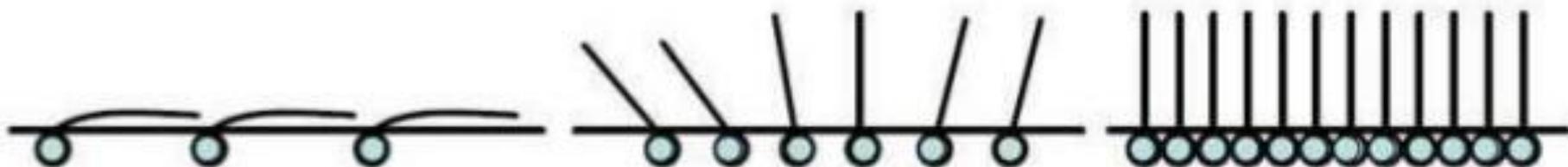
Изотермы ПАВ, отличающихся разной длиной углеродной цепи.

## Правило Дюкло – Траубе - при

удлинении углеводородного радикала на  $\text{CH}_2$  - группу поверхностная активность увеличивается в 3-3,5 раза



Молекулы **ПАВ** накапливаются на поверхности раздела фаз, понижая поверхностное натяжение.



Образование "частокола Ленгмюра" из молекул **ПАВ** на границе раздела раствор-воздух.

**ПИВ** (поверхностно-инактивные вещества) — вещества, повышающие поверхностное натяжение водных растворов (при больших концентрациях). Сильные неорганические электролиты — соли, кислоты, щелочи.

Ионы **ПИВ** сильно взаимодействуют с молекулами воды и стремятся уйти с поверхности вглубь жидкости. Появление их на поверхности повышает поверхностное натяжение.

ПНВ (поверхностно-неактивные вещества) — вещества, не изменяющие поверхностное натяжение водных растворов. Многоатомные спирты, углеводы.

Силы межмолекулярных взаимодействий молекул ПНВ с молекулами воды и молекул воды между собой приблизительно равны. ПНВ не изменяют поверхностное натяжение.

Концентрация молекул ПНВ в поверхностном слое и внутри жидкости одинакова.



Изотермы ПИВ и ПНВ

**Адсорбция** - явление поглощения одного вещества на поверхности другого (процесс самопроизвольного увеличения концентрации вещества на границе раздела фаз).

**Абсорбция** – поглощение всем объемом вещества. Вещество, которое адсорбируется, называется **адсорбтивом**; на котором - **адсорбентом**.

Процесс, обратный адсорбции, называется **десорбцией**.

Удаление адсорбированных веществ с адсорбента при помощи растворителей носит название **элюирование**.

Адсорбция с химическим взаимодействием - **хемосорбция**..

Адсорбция, абсорбция и хемосорбция - **сорбция**.

## **Адсорбция** зависит:

1. От физической и химической природы адсорбтива и адсорбента.
2. От температуры [с повышением температуры физическая адсорбция уменьшается, а химическая — увеличивается].
3. От концентрации адсорбируемого вещества.
4. От степени измельченности вещества

## Адсорбция на границе раздела жидкость-газ

Величину адсорбции на поверхности раствора можно выразить уравнением Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{\Delta\sigma}{\Delta C} \quad \frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{C_2 - C_1}$$

где  $\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$

– поверхностная активность :

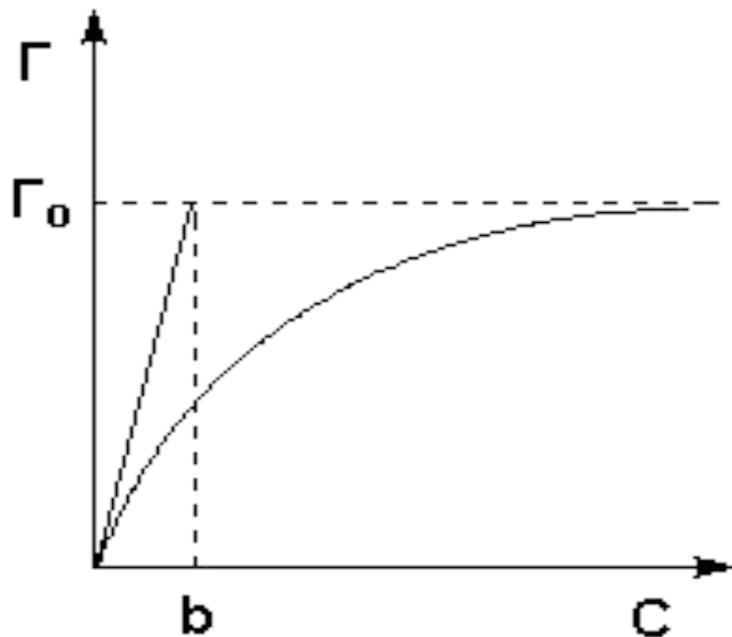
если  $\sigma_2 < \sigma_1 < 0$  , то  $\Gamma$  положительна ( $\sigma \downarrow$ )

если  $\sigma_2 < \sigma_1 > 0$  –  $\Gamma$  отрицательна ( $\sigma \uparrow$ ) и следует десорбция



# Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

- 1) Адсорбция является *локализованной* и вызывается силами, близкими к химическим.
- 2) Адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а на *активных центрах*, которыми являются выступы либо впадины на поверхности адсорбента, характеризующиеся наличием т.н. свободных валентностей. Активные центры считаются независимыми (т.е. один активный центр не влияет на адсорбционную способность других), и тождественными.
- 3) Каждый активный центр способен взаимодействовать только *с одной молекулой адсорбата*; в результате на поверхности может образоваться только один слой адсорбированных молекул.
- 4) Процесс адсорбции является *обратимым и равновесным* – адсорбированная молекула удерживается активным центром некоторое время, после чего десорбируется; т.о., через некоторое время между процессами адсорбции и десорбции устанавливается динамическое равновесие.



$$\Gamma = \Gamma_0 \frac{C}{C + b}$$

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{c}{b + c}$$

**Изотерма мономолекулярной  $\Gamma_{\infty}$  адсорбции** связывает величину адсорбции  $\Gamma$  с концентрацией адсорбата  $C$ .

Где

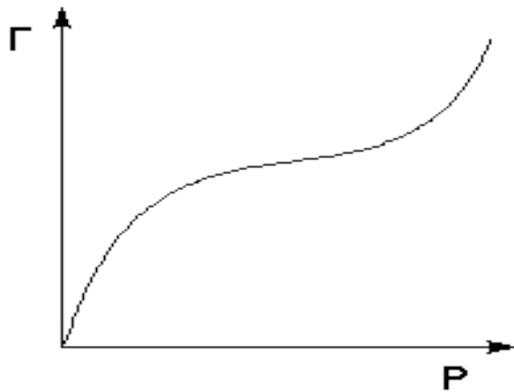
**$b$**  – некоторая постоянная для данной пары адсорбент-адсорбат величина (отношение констант скоростей десорбции и адсорбции), численно равная концентрации адсорбата, при которой занята половина активных центров.

**$\Gamma_{\infty}$**  - константа, равная предельной адсорбции, наблюдаемая при больших равновесных концентрациях

График **изотермы адсорбции Ленгмюра** приведен на рис. Константу  **$b$**  можно определить графически, проведя касательную к изотерме адсорбции в точке  $C = 0$ .

## Теория полимолекулярной адсорбции Поляни

На практике часто (особенно при адсорбции паров) встречаются т.н. S-образные изотермы адсорбции, форма которых свидетельствует о возможном, начиная с некоторой величины давления, взаимодействии адсорбированных молекул с адсорбатом.



### *Изотерма полимолекулярной адсорбции*

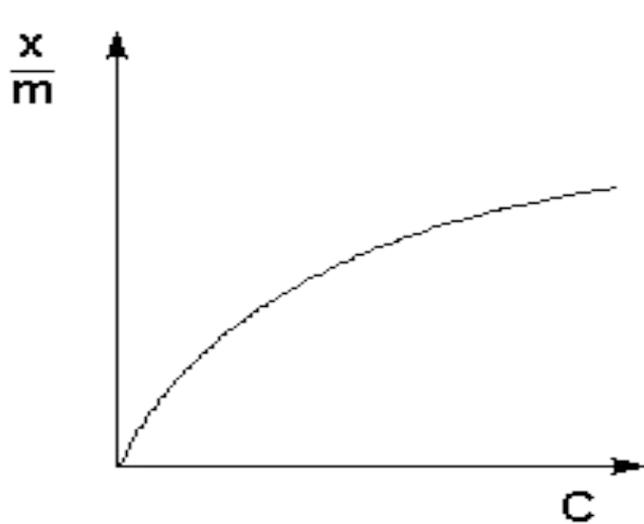
Для описания таких изотерм адсорбции М.Поляни предложил *теорию полимолекулярной адсорбции*, основанную на следующих основных положениях:

1. Полимолекулярная Адсорбция вызвана чисто *физическими силами*.
2. Поверхность адсорбента *однородна*, т.е. на ней нет активных центров; адсорбционные силы образуют непрерывное силовое поле вблизи поверхности адсорбента.
3. Адсорбционные силы действуют на расстоянии, большем размера молекулы адсорбата. Иначе говоря, у поверхности адсорбента существует некоторый *адсорбционный объём*, который при адсорбции заполняется молекулами адсорбата.
4. Притяжение молекулы адсорбата поверхностью адсорбента не зависит от наличия в адсорбционном объеме других молекул, вследствие чего возможна *полимолекулярная адсорбция*.
5. Адсорбционные силы *не зависят от температуры* и, следовательно, с изменением температуры адсорбционный объем не меняется.

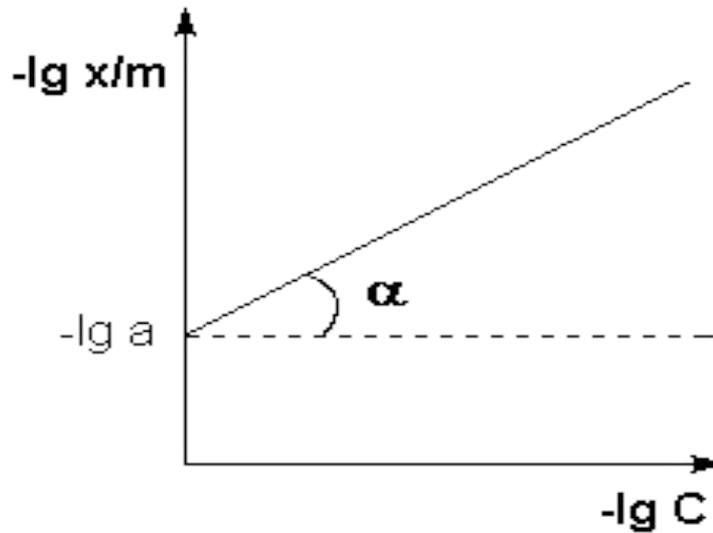
# Уравнение Фрейндлиха

Г. Фрейндлих показал, что при постоянной температуре число молей ( $x$ ) адсорбированного газа или растворенного вещества, приходящееся на единицу массы ( $m$ ) адсорбента (т.н. удельная адсорбция  $x/m$ ), пропорционально равновесному давлению (для газа) или равновесной концентрации (для веществ, адсорбируемых из раствора) адсорбента, возведенным в некоторую степень ( $n$ ), которая всегда меньше единицы:

$$\frac{x}{m} = aC^n$$



а)



б)

*Изотерма адсорбции Фрейндлиха в обычных (а) и логарифмических (б) координатах*

Показатель степени **n** и коэффициент пропорциональности **a** в уравнении Фрейндлиха определяются экспериментально.

$$\operatorname{tg} \alpha = n$$

# Свойства адсорбции на твёрдых адсорбентах

1. Адсорбция **обратима**.
2. Повышение температуры **понижает** физ.адсорбцию, но **увеличивает** хим.адсорбцию.
- 3 **Повышение** давления газов **увеличивает** адсорбцию.
4. При **малых концентрациях** преобладает **адсорбция растворённого вещества**, при **больших концентрациях** — **адсорбция растворителя**.
5. На адсорбцию влияет **природа адсорбента и адсорбтива**
6. Адсорбция на твёрдых адсорбентах носит **избирательный характер**.

# Избирательная адсорбция

## 1. Правило Панета-Фаянса:

на твёрдом адсорбенте преимущественно адсорбируются ионы, входящие в состав адсорбента, или имеющие с адсорбентом общую группу.

2. избирательный характер, зависит от заряда адсорбента и адсорбтива: (+ ) на (-)

3. **Многовалентные ионы адсорбируются сильнее одновалентных.**

4. Ионы одинакового заряда - **в лиотропном ряду.** Чем больше гидратирован ион, тем меньше адсорбируется.

**В организме человека** адсорбция идет избирательно:

токсины столбняка поражают клетки центральной нервной системы, а токсины дизентерии — вегетативную нервную систему.

Цианистые соединения блокируют железосодержащие дыхательные ферменты.;

холерный токсин действует на клеточную мембрану.



# Ионообменная адсорбция

- процесс, в котором адсорбент и раствор обмениваются между собой в эквивалентных количествах одноименно заряженными ионами

Функц. группами анионитов обычно являются группы  $\text{OH}^-$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$

( $\text{OH}^-$  обменивается на  $\text{Cl}^-$ )



анионит

Функц. группами катионитов являются

$-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$  и  $-\text{SH}$ -группы ( $\text{H}^+$  на  $\text{Ca}^+$ )



катионит

**СПАСИБО  
ЗА  
ВНИМАНИЕ!**