

**АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ
НА РАЗНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ РАЗДЕЛА ФАЗ**

**Адсорбция – самопроизвольное
концентрирование вещества на поверхности раздела фаз**

**Удельная адсорбция (Γ) –
избыточное количество вещества
на единичной площади поверхности раздела фаз**

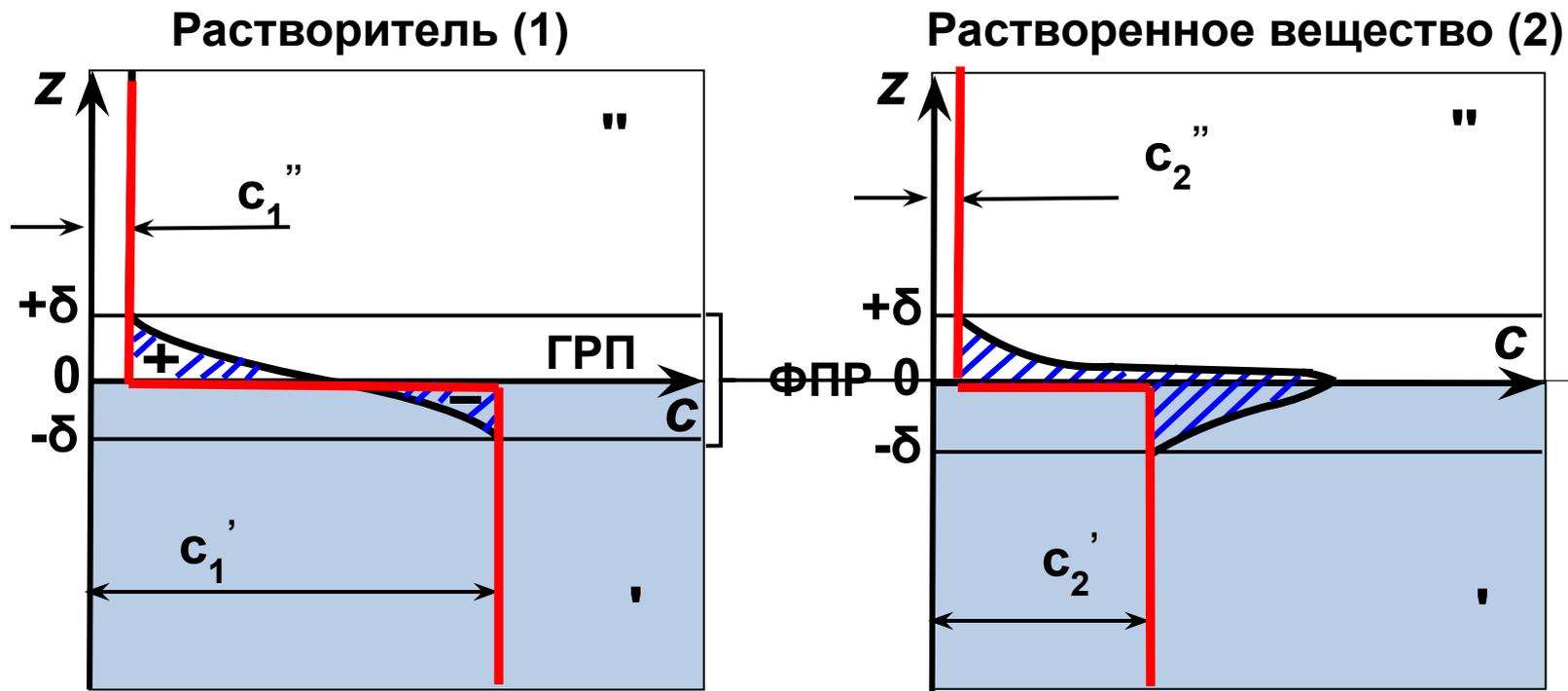
$$\Gamma = \frac{N - N' - N''}{S} \quad [\text{моль/м}^2]$$

N – общее число молей растворенного вещества

N' , N'' – число молей растворенного вещества в каждой фазе

S – площадь поверхности раздела фаз

ТЕРМОДИНАМИКА АДсорбЦИИ



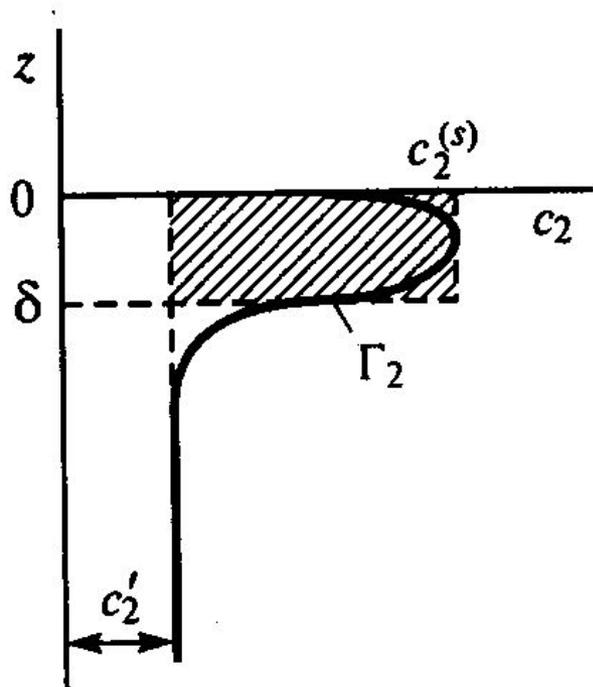
$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2$$

Эквимолекулярная поверхность

$$\Gamma_1 = 0$$

$$\Gamma_2 = \int_{-\delta}^0 (c_2(z) - c_2') dz + \int_0^{\delta} (c_2(z) - c_2'') dz$$

Определение величины адсорбции Γ_2



$$c_2'' = 0$$

$$\Gamma_2 = (c_2^{(s)} - c_2') \delta$$

$$c_2^{(s)} \gg c_2'$$

$$\Gamma_2 \approx c_2^{(s)} \delta$$

Гексиловый спирт – вода:

$$\delta = 0,7 \text{ нм}$$

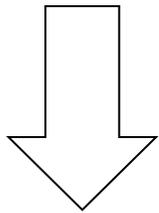
$$c_2^{(s)} = 5,8 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$\Gamma \sim 6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$$

АДСОРБЦИОННОЕ УРАВНЕНИЕ ГИББСА

$$\varepsilon = \sigma + \eta T + \mu \Gamma \quad \xrightarrow{\times s} \quad U_s = \sigma s + T S_s + \mu N_s$$

$$\begin{aligned} \text{—} \quad dU_s &= \sigma ds + T dS_s + \mu dN_s + s d\sigma + S_s dT + N_s d\mu \\ dU_s &= \sigma ds + T dS_s + \mu dN_s \end{aligned}$$



$$d\sigma = -\eta dT - \Gamma d\mu \quad \xrightarrow{T = \text{const}} \quad d\sigma = -\Gamma d\mu$$

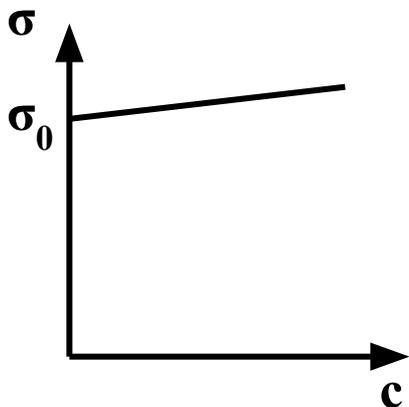
АДСОРБЦИОННОЕ УРАВНЕНИЕ ГИББСА

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(\alpha c)$$

$$d\mu = RT \frac{d(\alpha c)}{(\alpha c)}$$

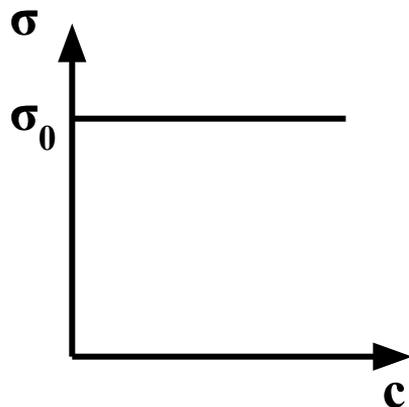
при $\alpha = 1$

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$$



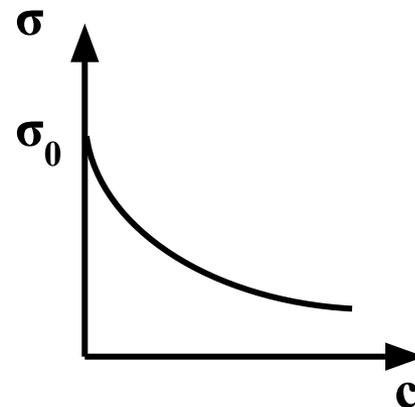
$$\frac{d\sigma}{dc} > 0$$

$$\Gamma < 0$$



$$\frac{d\sigma}{dc} = 0$$

$$\Gamma = 0$$



$$\frac{d\sigma}{dc} < 0$$

$$\Gamma > 0$$

Отрицательная адсорбция

$$C^{(s)} \ll C$$

**Поверхностно-инактивные
вещества (ПИНВ)**

Для воды:

**Неорганические электролиты
(NaCl, KNO₃, NaOH, H₂SO₄)**

Положительная адсорбция

$$C^{(s)} \gg C$$

**Поверхностно-активные
вещества (ПАВ)**

Для воды:

**Спирты, амины,
жирные кислоты, белки, липиды**

Сахар

СХЕМА СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ ПАВ



**Полярная
(гидрофильная)
группа**

**-ОН, -СООН,
-СООМе, -NH₂**

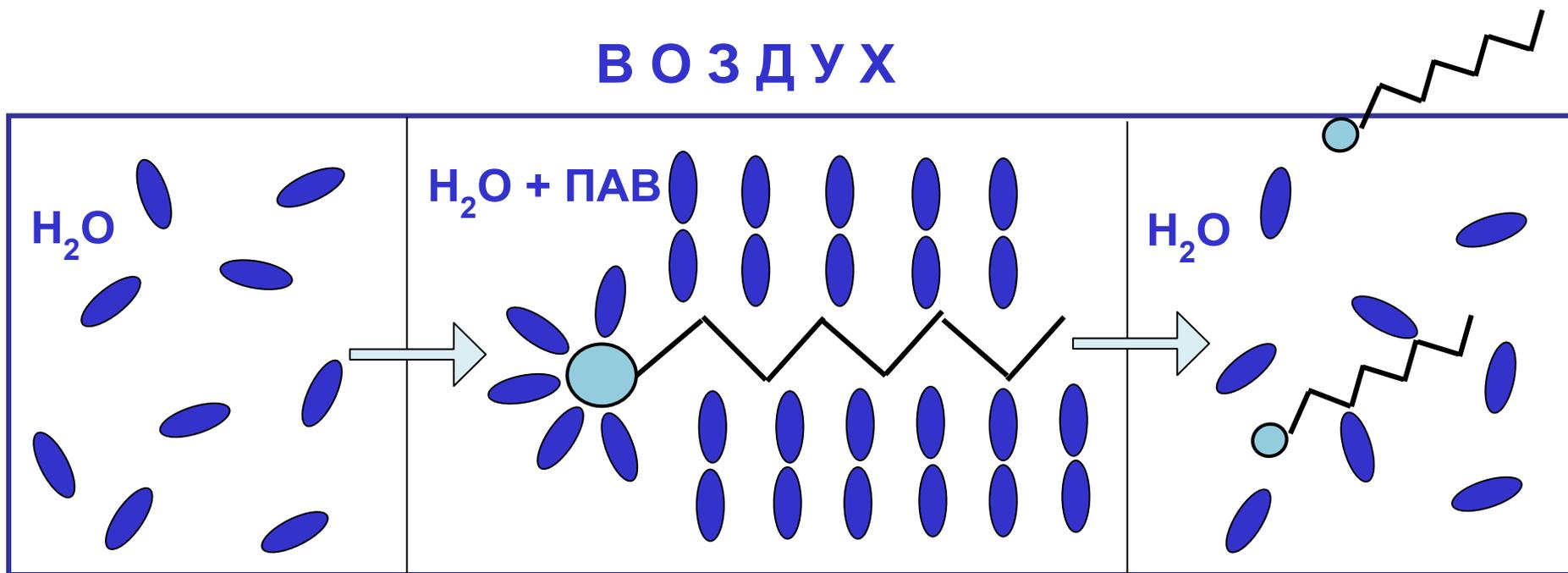
**Углеводородная
(гидрофобная)
часть**

C_nH_m-

ЭНТРОПИЙНАЯ ПРИРОДА ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

ВОЗДУХ



ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ

$$G = \lim_{c \rightarrow 0} \left(-\frac{d\sigma}{dc} \right)$$

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \quad \Rightarrow \quad \boxed{-\frac{d\sigma}{dc} = \frac{\Gamma RT}{c}} \quad \Leftarrow \quad \Gamma = (c^{(s)} - c)\delta$$

$$-\frac{d\sigma}{dc} = RT\delta \frac{c^{(s)} - c}{c}$$

ПАВ

$$G = RT\delta \frac{c^{(s)}}{c}$$

ПИНВ

$$G = -RT\delta$$

$$\delta = 4 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

$$R = 8,31 \text{ Дж/моль К}$$

$$T = 300 \text{ К}$$

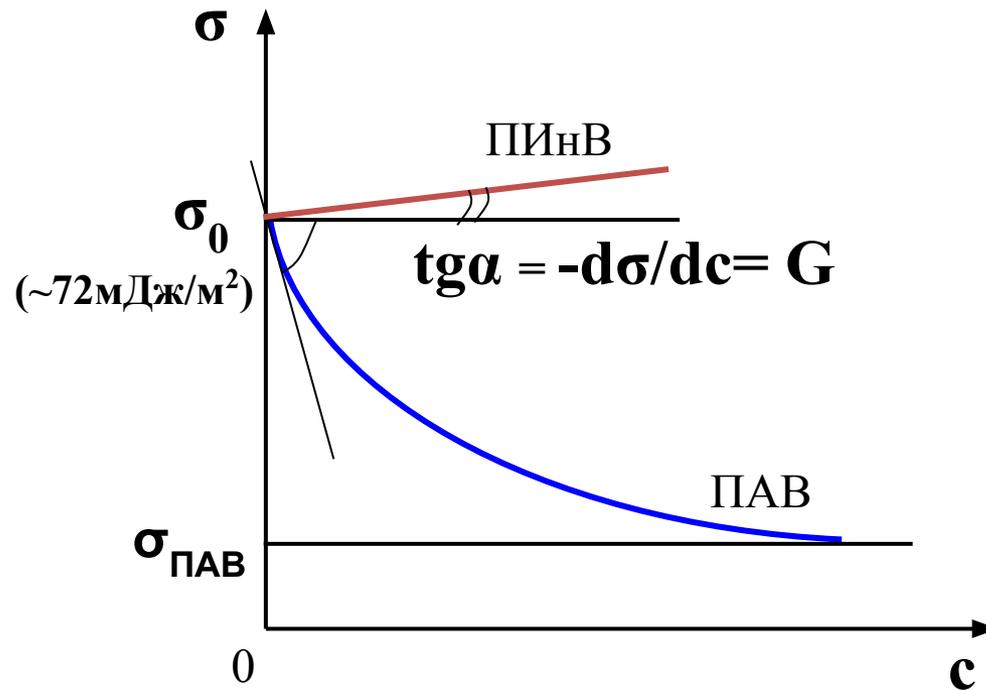
$$C = 1 \text{ моль/л}$$

ПРАВИЛО ДЮКЛО-ТРАУБЕ

$$\frac{G_{n+1}}{G_n} = 3 \div 3,5$$

$$-\frac{d\sigma}{dc} \approx 1 \text{ мДж л/м}^2 \text{ моль}$$

ИЗОТЕРМА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ



УРАВНЕНИЕ ШИШКОВСКОГО

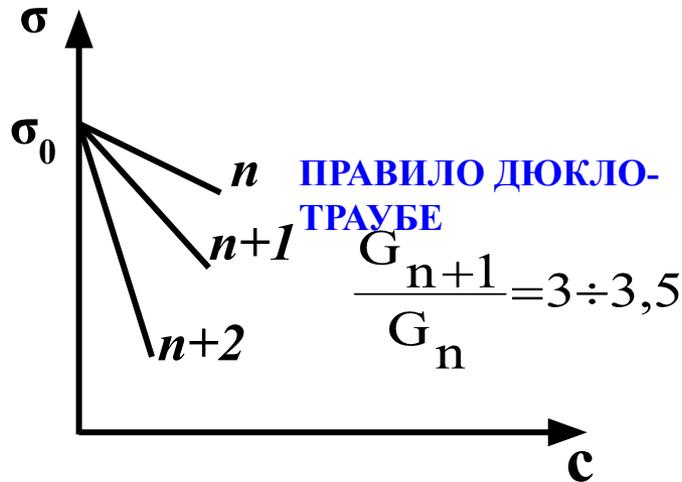
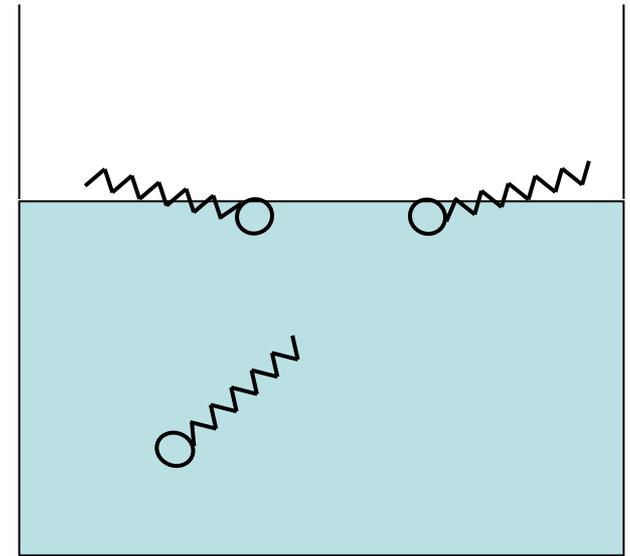
$$\sigma(c) = \sigma_0 - b \ln(Ac + 1)$$

АНАЛИЗ УРАВНЕНИЯ ШИШКОВСКОГО

При условии $c < 1/A$ (Область Генри)

$$\sigma_0 - \sigma \approx bAc$$

$$\left(-\frac{d\sigma}{dc} \right) = G = Ab$$



$$\Gamma = \frac{c}{RT} \left(-\frac{d\sigma}{dc} \right) = \frac{c}{RT} G = \frac{Ab}{RT} c$$

АНАЛИЗ УРАВНЕНИЯ ШИШКОВСКОГО

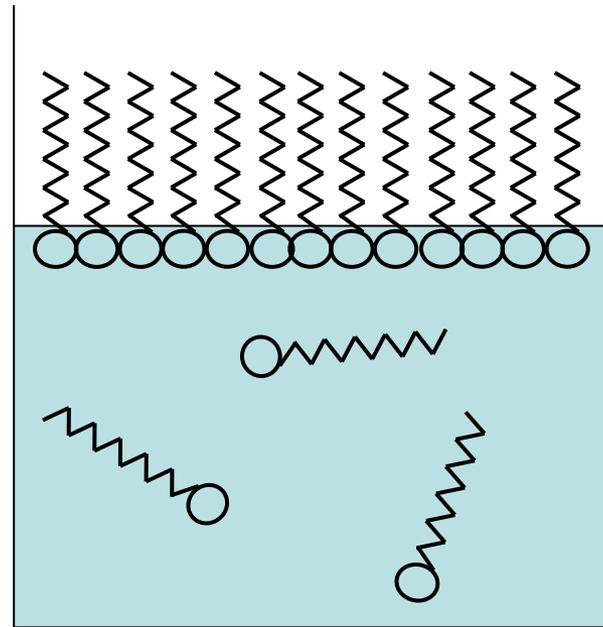
При условии $c > 1/A$

$$\sigma_0 - \sigma = b \ln(Ac)$$

$$\left(-\frac{d\sigma}{dc} \right) = \frac{b}{c}$$

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$$

$$\Gamma = \frac{b}{RT}, \text{ т.е. } \Gamma = \Gamma_{\max}$$



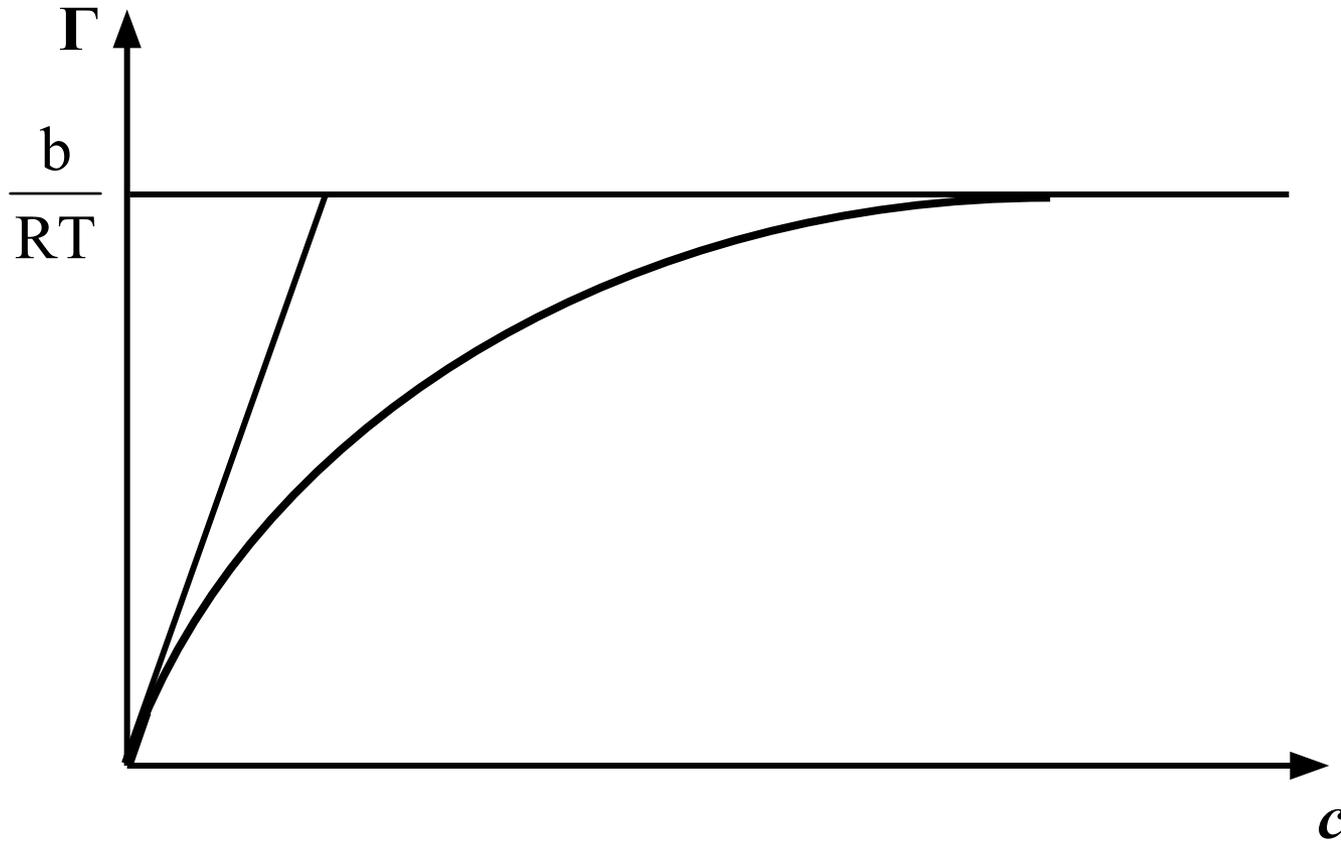
На границе с воздухом

$$\sigma_{\min} \sim 20 \text{ мДж/м}^2$$

ИЗОТЕРМА АДСОРБЦИИ

$$1) \Gamma = \frac{Ab}{RT} c$$

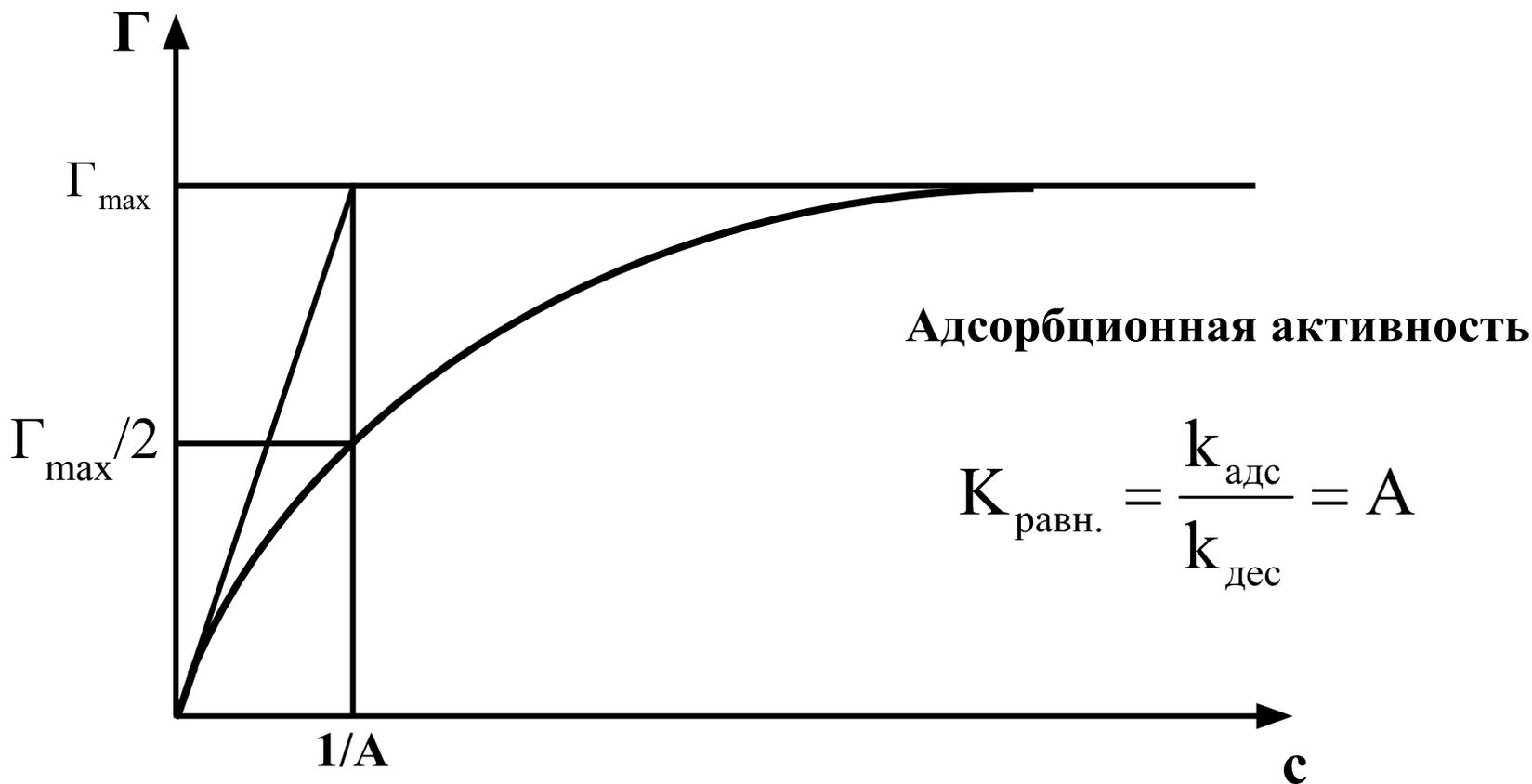
$$2) \Gamma = \frac{b}{RT}$$



ТЕОРИЯ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ УРАВНЕНИЕ ЛЕНГМЮРА

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{K_{\text{равн}} c}{K_{\text{равн}} c + 1}$$

1) $c \ll 1/K_{\text{равн}}$ (область Генри) $\Gamma = \Gamma_{\max} K_{\text{равн}} c$
 2) $c = 1/K_{\text{равн}}$ $\Gamma = \Gamma_{\max}/2$
 3) $c \gg 1/K_{\text{равн}}$, $K_{\text{равн}} c + 1 \approx K_{\text{равн}} c$ $\Gamma = \Gamma_{\max}$

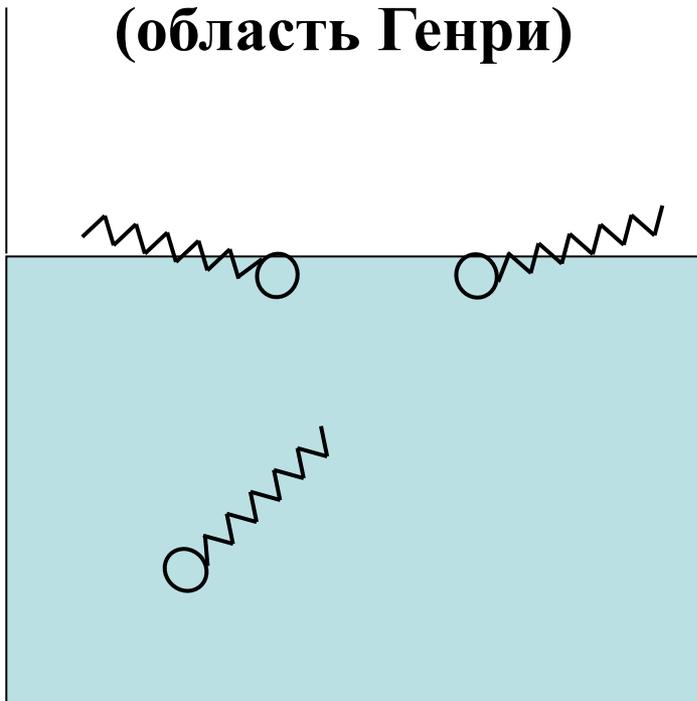


(Коэффициенты уравнения Шишковского: $b = RT\Gamma_{\max}$; $A = K_{\text{равн.}}$)

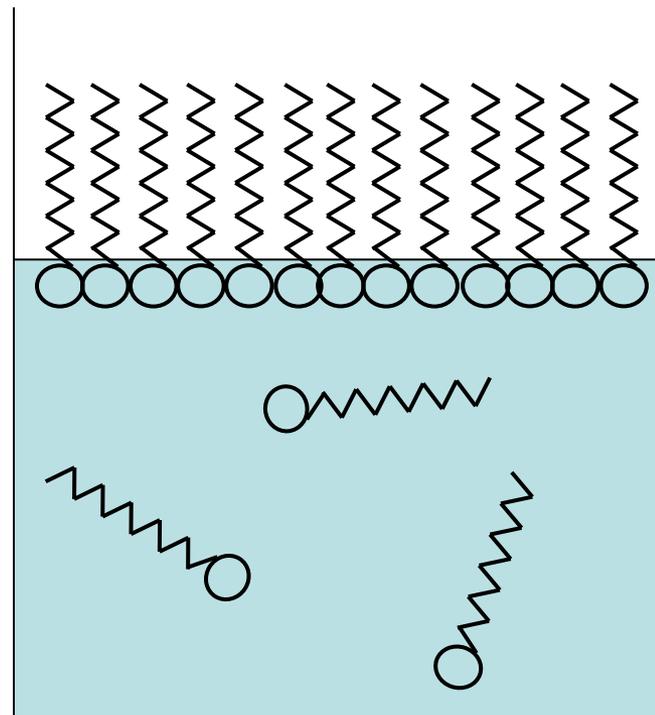
СТРОЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СЛОЕВ ПАВ

$$c < 1/A$$

(область Генри)



$$c > 1/A$$



Расчет размеров молекулы ПАВ:

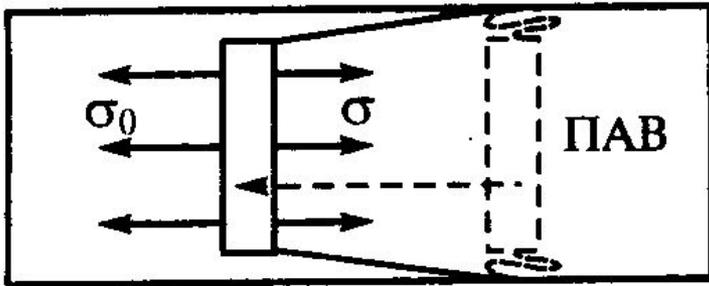
Площадь поперечного сечения

$$S_1 = \frac{1}{\Gamma_{\max} N_A}$$

Осевая длина

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

ДВУХМЕРНОЕ ДАВЛЕНИЕ



Для нерастворимых
ПАВ:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma(\Gamma)$$

Для растворимых
ПАВ:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma(c)$$

Схема перемещения барьера под
действием двухмерного давления
адсорбционных слоев
нерастворимых в жидкой фазе ПАВ

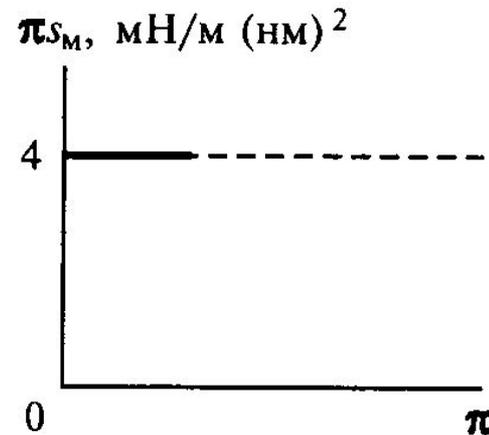
При $\Gamma \ll \Gamma_{\max}$:

$$\pi = RT\Gamma$$

$$\pi S_m = RT$$

или

$$\pi S_m = kT$$



ВАННА ЛЕНГМЮРА

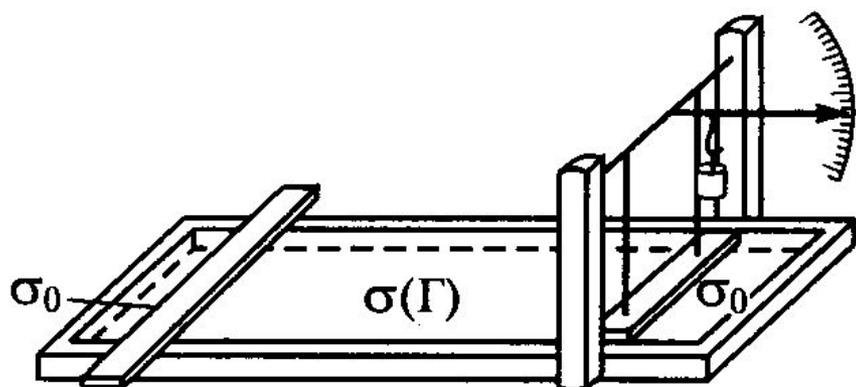
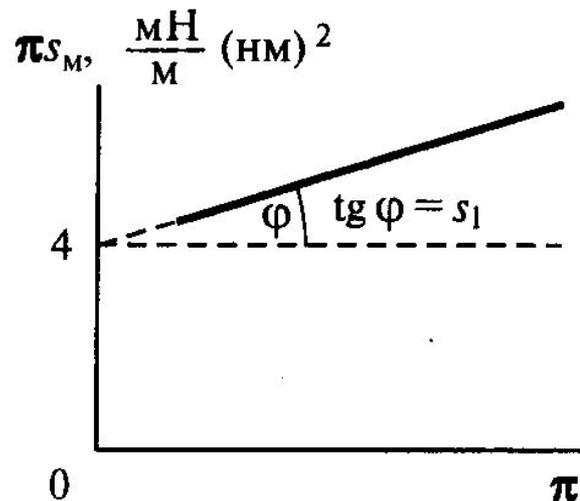


Схема прибора Ленгмюра для измерения π адсорбционных слоев нерастворимых ПАВ

Учет площади молекул дает:

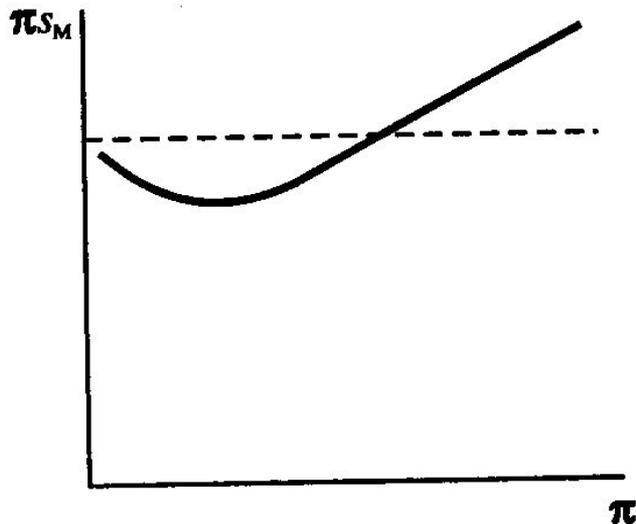
$$\pi(s_m - s_1) = kT$$



УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ДВУХМЕРНЫХ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ

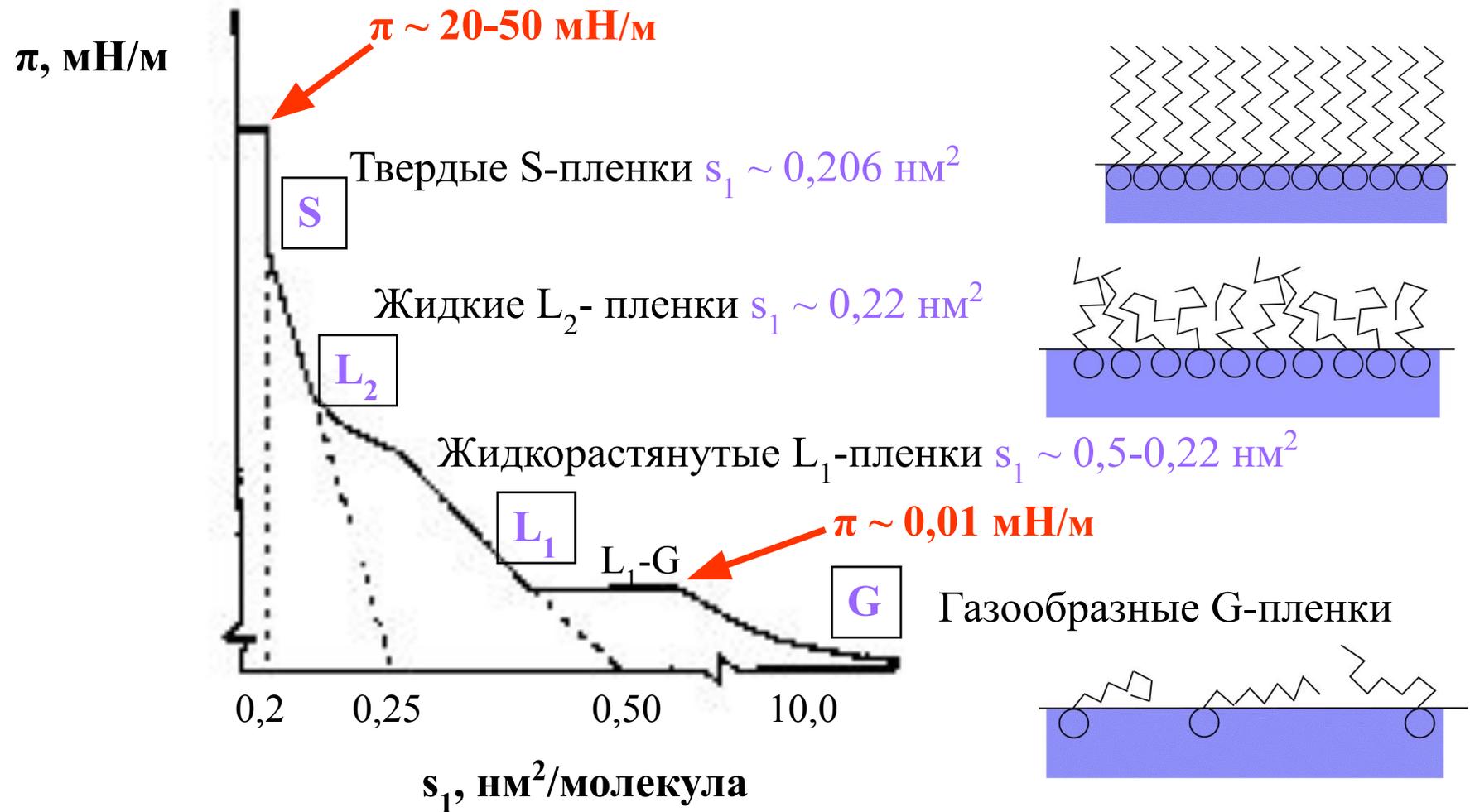
$$\left(\pi + \frac{a_s}{s_m^2} \right) (s_m - s_1) = kT$$

Аналогично Ван-дер-Ваальсу



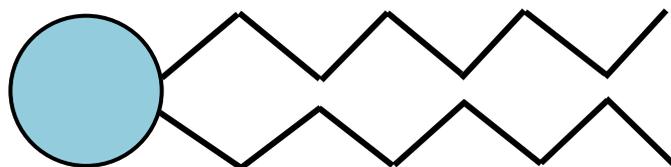
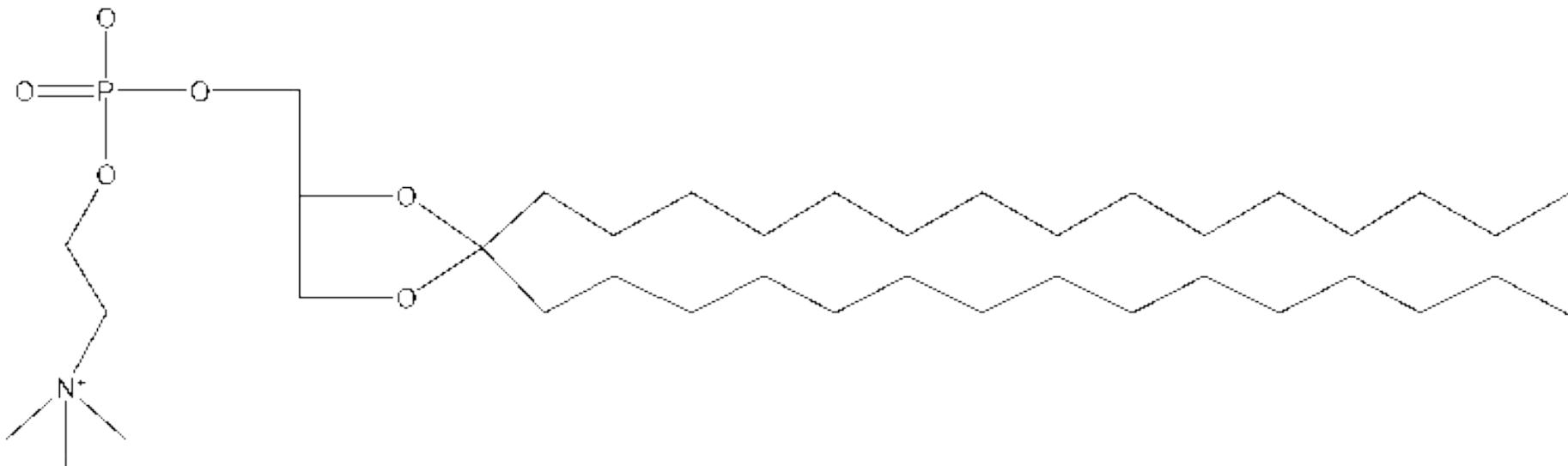
Изотермы $\pi s_m(\pi)$ при наличии притяжения и отталкивания молекул в адсорбционном слое

ТИПЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛЕНОК



СТРУКТУРНАЯ ФОРМУЛА ФОСФОЛИНА:

**Ethanaminium,
2-[[[(2,2-dipentadecyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]hydroxyphosphinyl]oxy]
-N,N,N-trimethyl-, inner salt**



ИЗОТЕРМЫ ДВУМЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

МОНОСЛОЕВ:

1- ЖИРНОЙ КИСЛОТЫ С

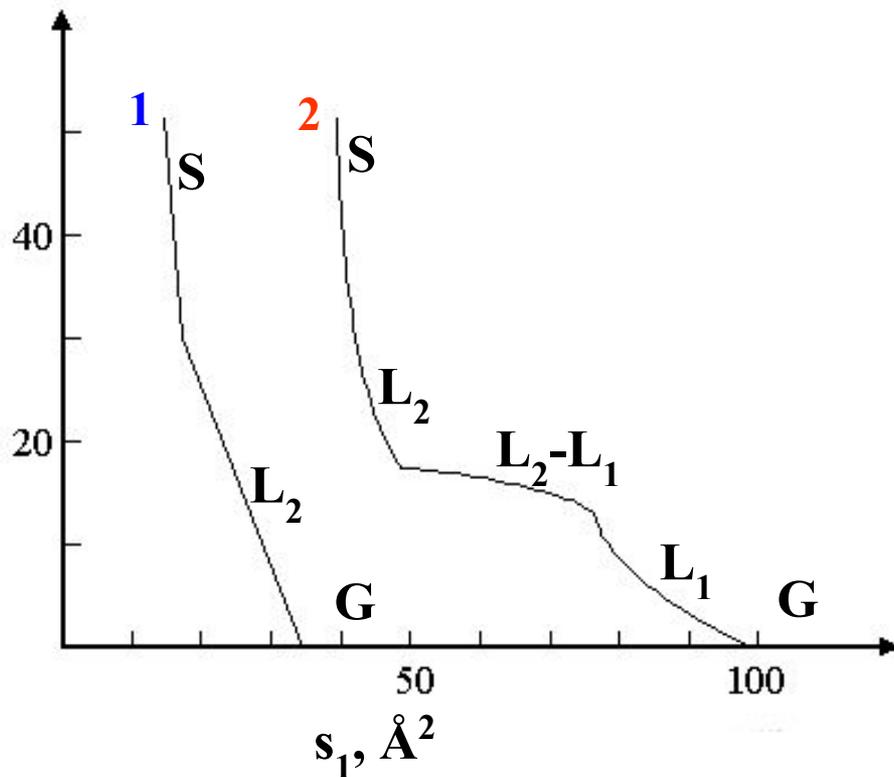
ОДНИМ УГЛЕВОДОРОДНЫМ РАДИКАЛОМ

2 - ФОСФОЛИПИДА С

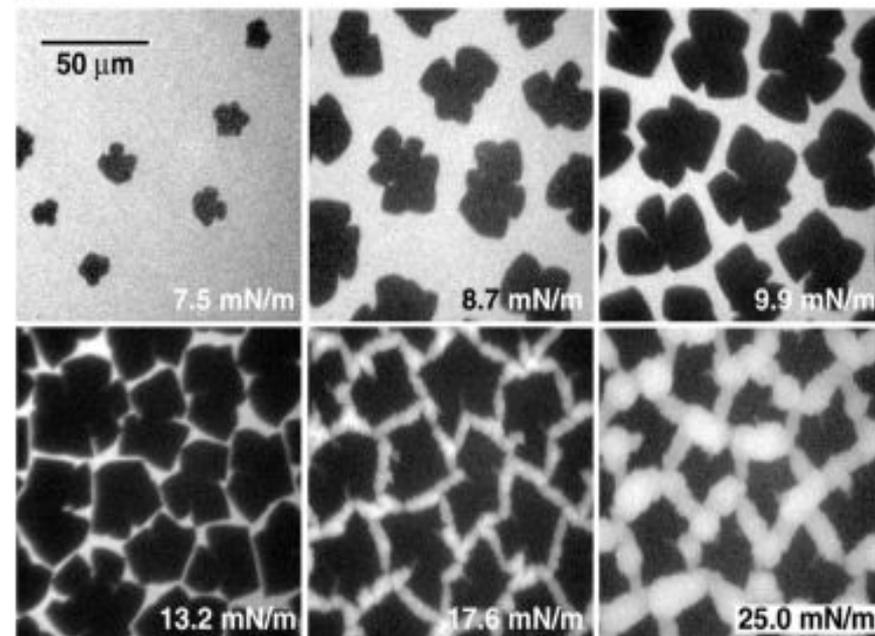
ДВУМЯ УГЛЕВОДОРОДНЫМИ РАДИКАЛАМИ

**ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В
МОНОСЛОЕ СМЕСИ
ЛИПИДОВ DPPC:DPPG 7:1**

π , мН/м



(b)



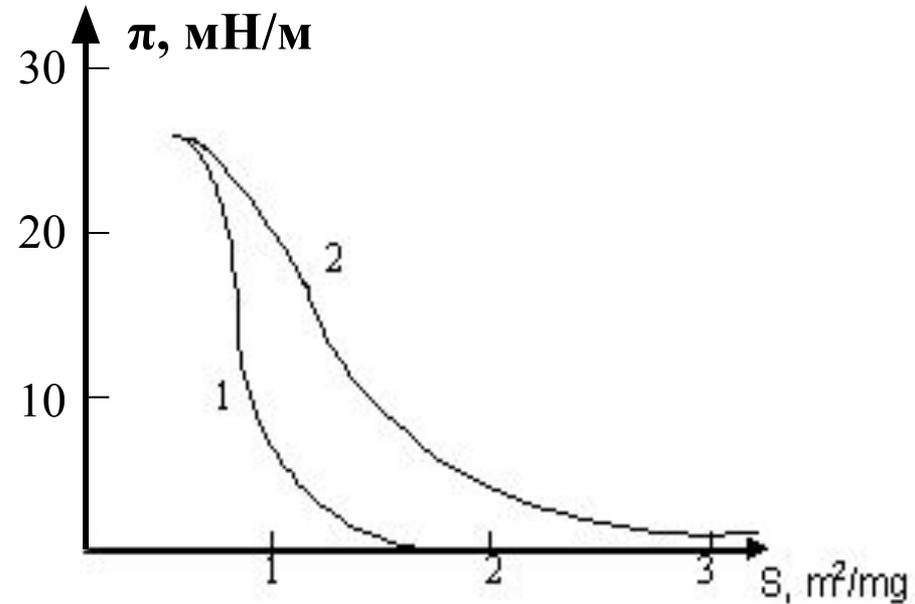
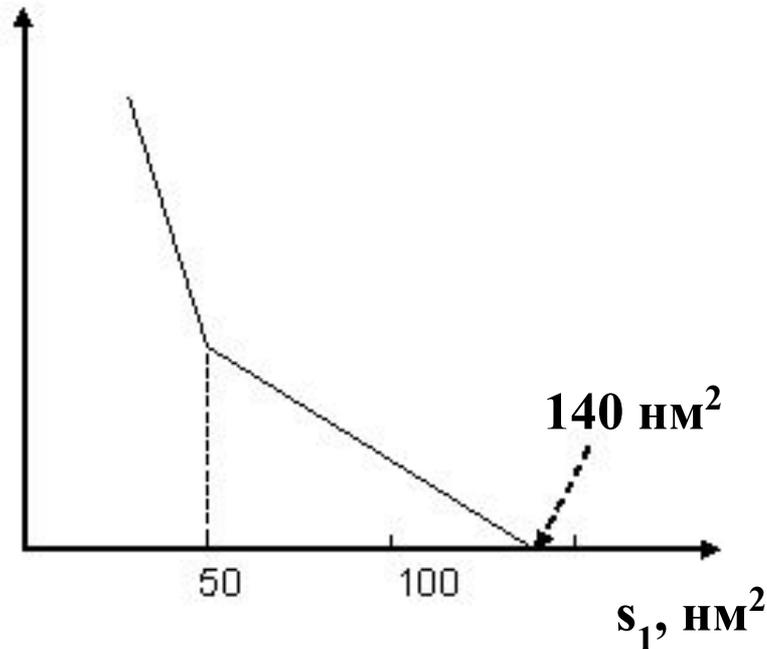
Флуоресцентная микроскопия

ИЗОТЕРМЫ ДВУМЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ МОНОСЛОЕВ:

**ГЛИАДИНА (гликопротеин,
получаемый из пшеницы)
НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА
ВОДА-ВОЗДУХ**

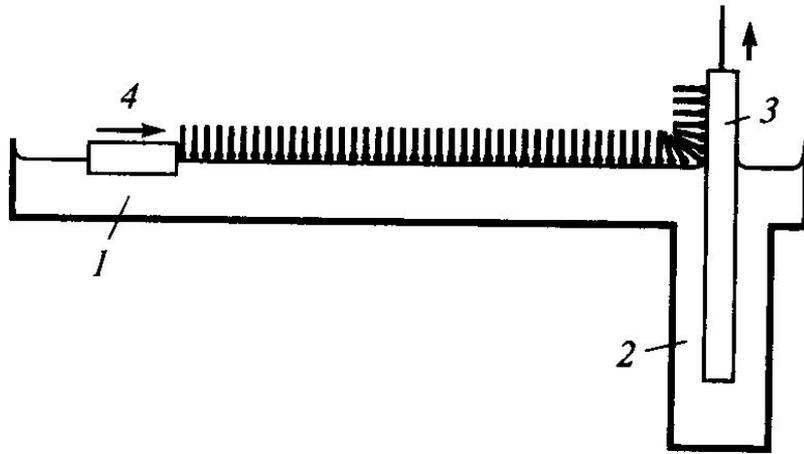
**СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА
(белок плазмы крови крупного
рогатого скота)
НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА:
1 - ВОДА-ВОЗДУХ
2 - ВОДА-УГЛЕВОДОРОД**

π , мН/м



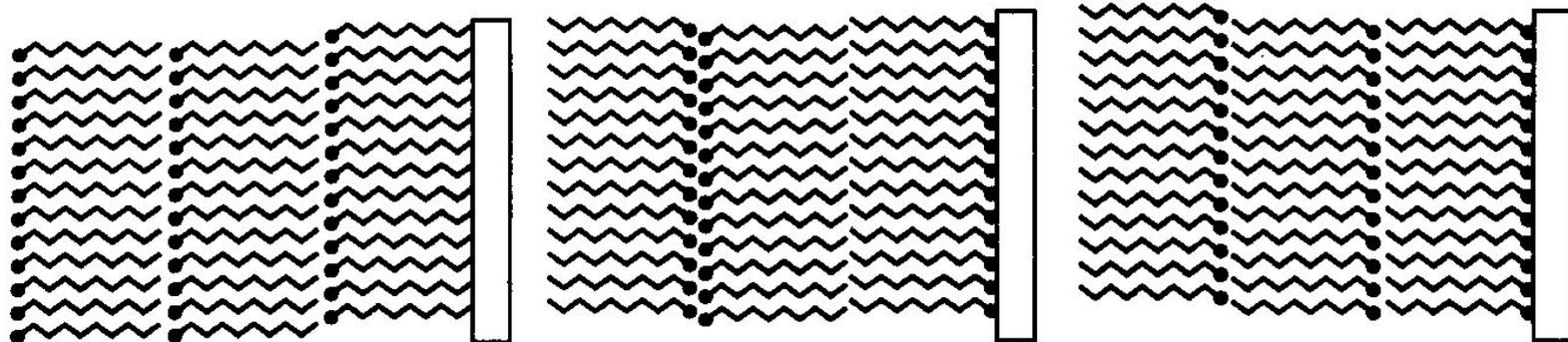
МЕТОДИКА ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ

Схема перенесения пленок на твердую поверхность:



- 1 – водная субфаза
- 2 – «колодец»
- 3 – подложка
- 4 – поджимающий барьер

Схема строения пленок Ленгмюра-Блоджетт



X-тип

Y-тип

Z-тип

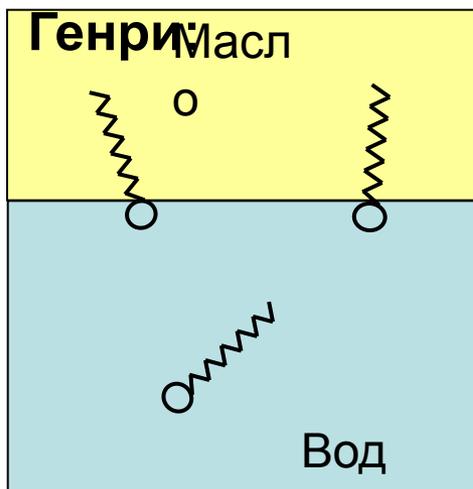
АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ДВУХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ

Правило уравнивания полярностей Ребиндера:

Для границы 2-х конденсированных фаз *поверхностно-активным* является вещество, имеющее *промежуточную полярность* по сравнению с конденсированными фазами. Его молекулы размещаются на границе 2-х конденсированных фаз таким образом, чтобы *снизить разность полярностей, существующую между контактирующими фазами.*

ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ НА ГРАНИЦЕ ДВУХ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ

1. Область



2. На границе с неполярной жидкостью $\sigma_{\min} \sim 1$ мДж/м², но может быть и 0,01- 0,1 мДж/м²

3. Выход из воды – энтропийная природа адсорбции; выход из масла – энтальпийная.

4. Правило Дюкло-Траубе работает при выходе из воды, не работает при выходе из масла

АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ НА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c_{\text{равн.}})V}{m} \quad [\text{моль/г}]$$

C_0 – исходная концентрация ПАВ;

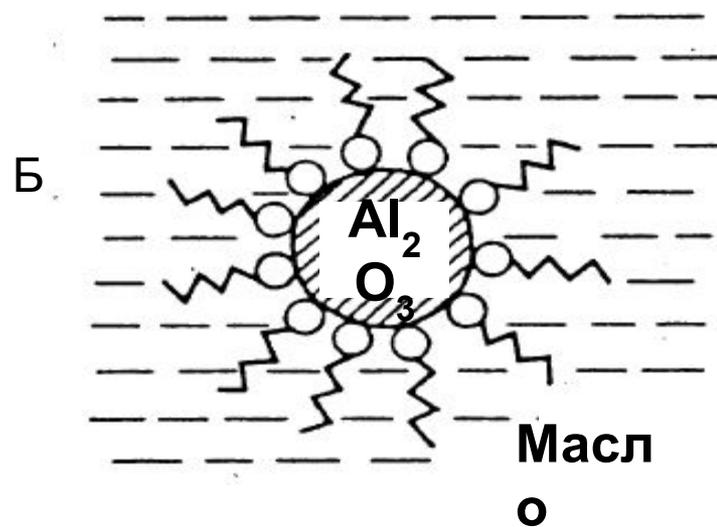
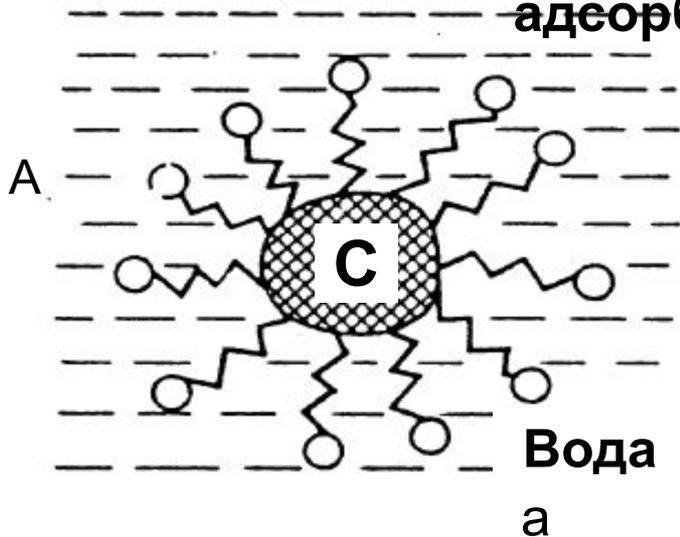
$C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация ПАВ (концентрация ПАВ после установления адсорбционного равновесия);

V – объем раствора;

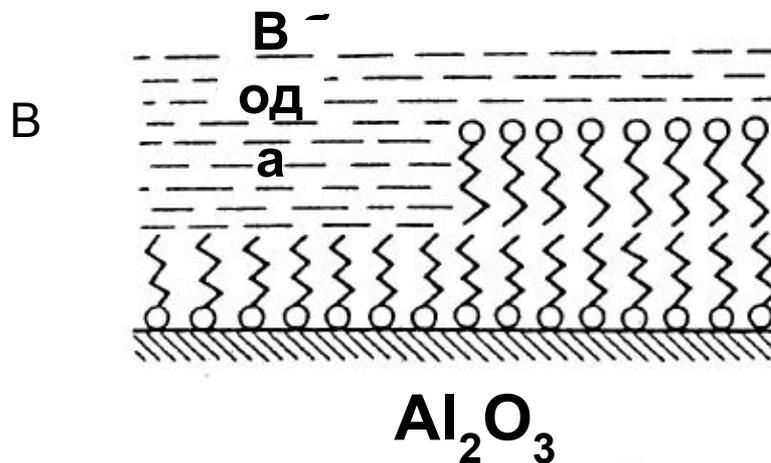
m – масса адсорбента

АДСОРБЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Физическая
адсорбция



Химическая



УПРАВЛЕНИЕ СМАЧИВАНИЕМ С ПОМОЩЬЮ ПАВ