

Лекционная контрольная №1

Правильные ответы:

1-В

2-Б

3-Г

4-Б

Moodle Mobile application

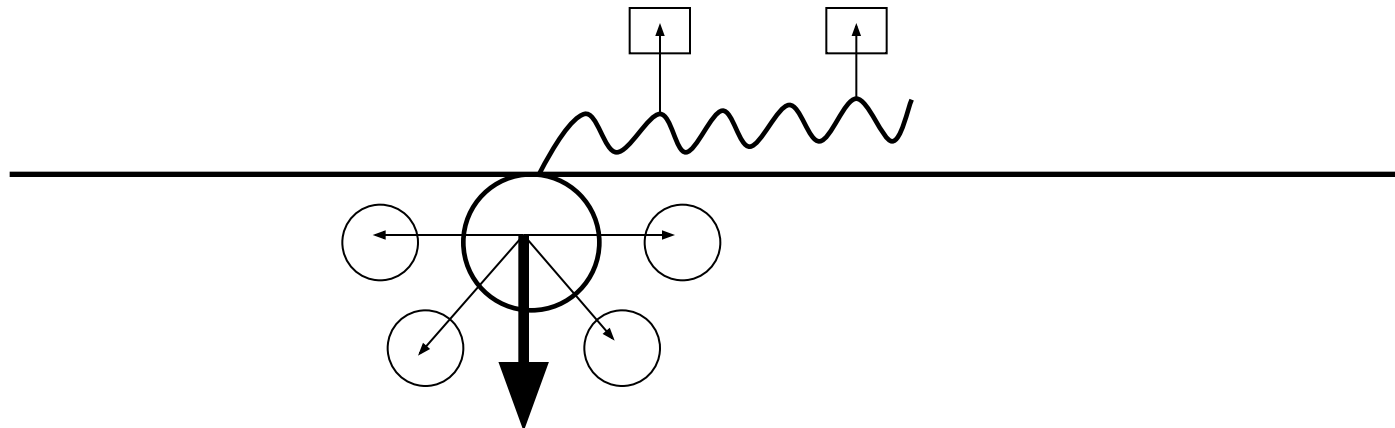
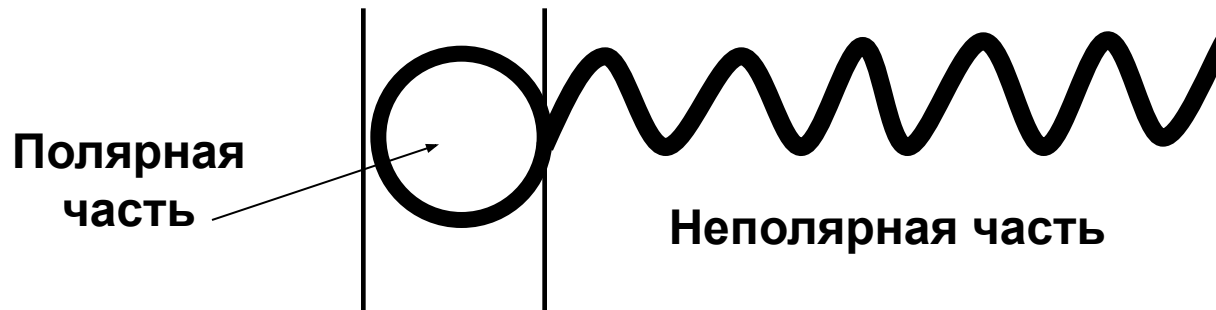
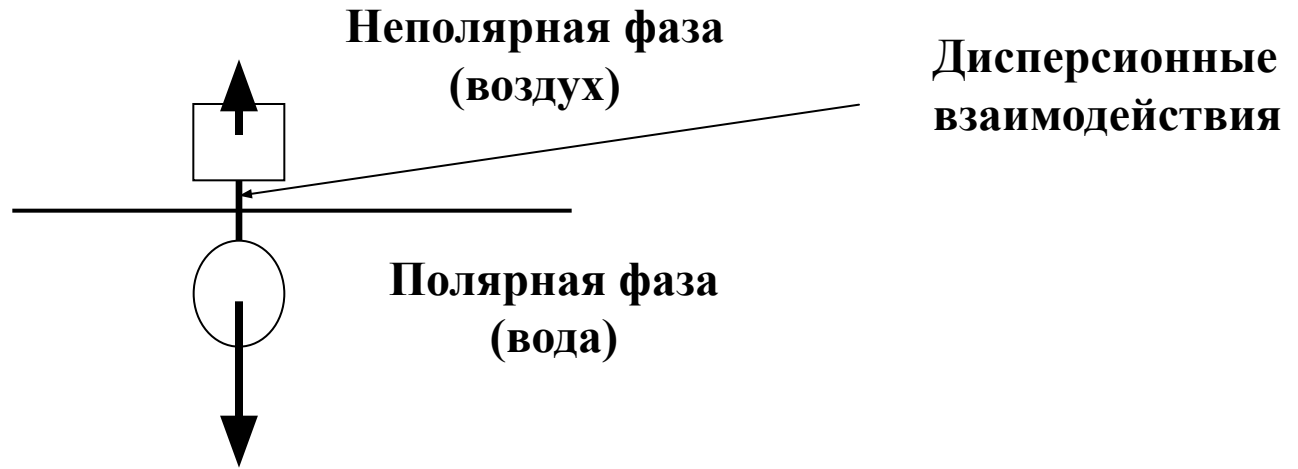
Установите приложение на мобильных устройствах

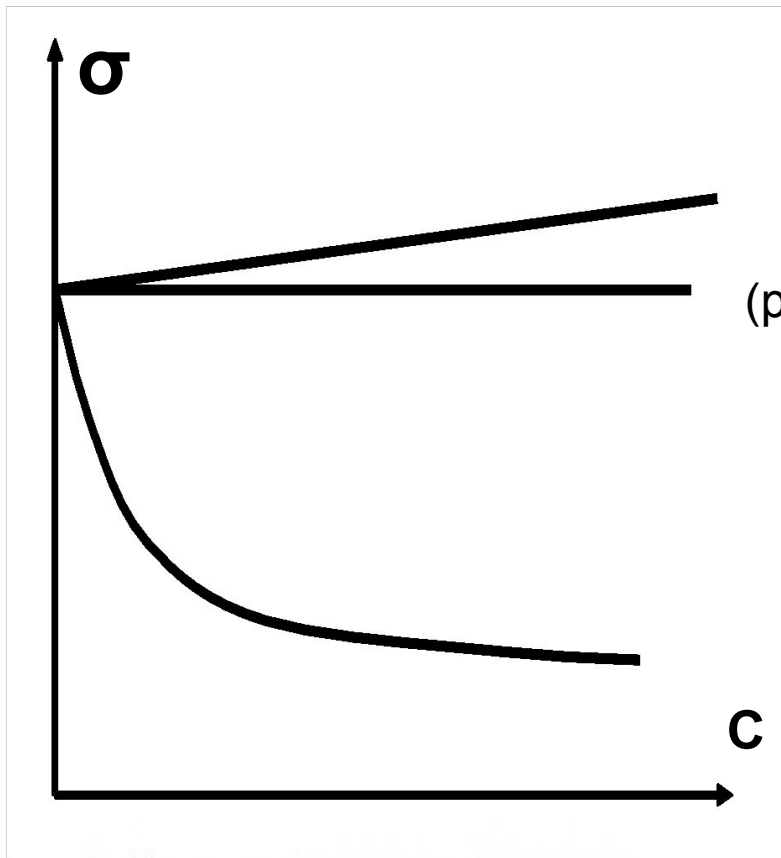


<https://play.google.com/>



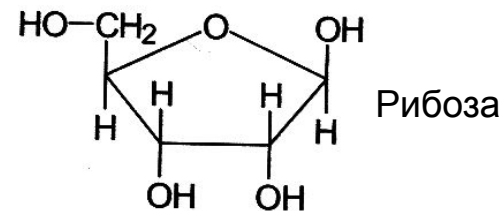
<https://itunes.apple.com/>



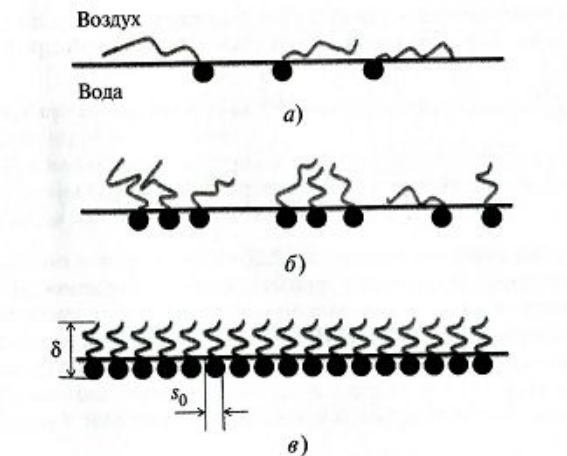


Поверхностно-инактивные вещества
(растворы неорганических электролитов)

Поверхностно-индифферентные
вещества



Поверхностно-активные вещества (ПАВ)



Терминология:

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) - surfactants

Моющие средства - detergents

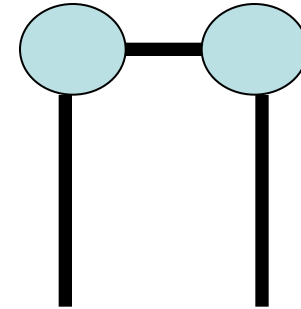
Мыло - soap

Типы геометрической симметрии молекул ПАВ

Одно и много цепочечные



гемини ПАВ (близнецы)
Gemini surfactants



Классификация ПАВ по степени влияния на окружающую среду:
биоразлагаемые (высокие значения ПДК),
трудно биоразлагаемые (высокие значения ПДК),

ПАВ, характеризующиеся высокой биоразлагаемостью
 построены на основе природных молекул

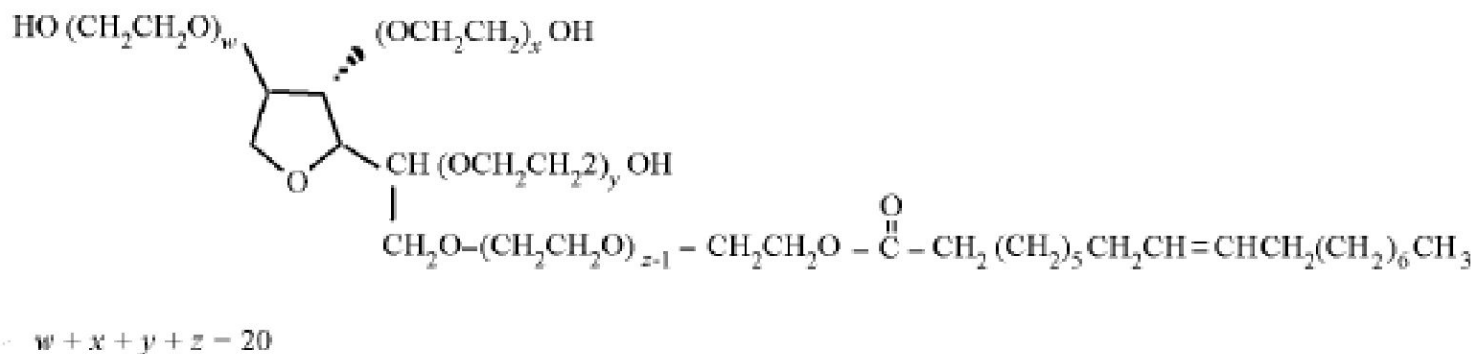


Рис. 1. Структурная формула Твина 80

Классификация на основе области применения ПАВ:

1. Смачиватели
2. Диспергаторы
3. Стабилизаторы
4. Моющие средства

Защита окружающей среды как стимул поиска новых безопасных поверхностно-активных веществ

Все основные виды ПАВ существуют вокруг нас десятилетия. Способы их производства оптимизированы, а физико-химические свойства относительно хорошо изучены. Наряду с постоянной задачей поиска путей удешевления производства существующих ПАВ, на развитие химии ПАВ в последние годы оказывает влияние рынок со все возрастающим спросом на «зеленые» продукты. Сегодня можно отметить две отчетливые тенденции в исследованиях, направленных на синтез новых ПАВ:

- 1) синтез ПАВ из природных строительных блоков;
- 2) синтез ПАВ с разрушающимися связями.

Величина гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) и допустимое суточное потребление (ДСП) основных пищевых ПАВ (эмульгаторов)

Код Е	Эмульгатор		ГЛБ	ДСП, мг/кг веса тела
Е 322	Леци- тины:	фракционированный (обогащённый фосфатидилхолином)	2	Не определено
		стандартный	4	« «
		обезжиренный	5	« «
		ацетилованный	6	« «
		гидролизованный	8	« «
		обезжиренный гидролизованный	9	« «
		ацетилованный гидролизованный	10	« «
Е 432...Е 436	Эфиры полиоксиэтиленсорбитана, TWEEN'ы		10... 15	25
Е 442	Аммонийные соли фосфатидиловой кислоты		4...5 ²⁾	30
Е 471	Моно- и диглицериды жирных кислот		3...4	Не определено
Е 472a	Эфиры глицерина и уксусной и жирных кислот		2...3	« «
Е 472b	Эфиры глицерина и молочной и жирных кислот		4...3	50
Е 472c	Эфиры глицерина и лимонной и жирных кислот		4...12 ³⁾	Не определено
Е 472e + Е 472f	Эфиры глицерина и диацетилвинной и жирных кислот - смешанные эфиры глицерина и винной, уксусной и жирных кислот		8... 10	« «
Е 473	Эфиры сахарозы и жирных кислот		3...16	10
Е 474	Сахароглицериды		3...16	10
Е 475	Эфиры полиглицерина и жирных кислот		6...11	25
Е 476	Эфиры полиглицерина и взаимозэтерифицированных рициноловых кислот		1,5...3	7,5
Е 477	Сложные эфиры пропиленгликоля и жирных кислот		5...7	25
Е 481(1)	Лактилат натрия		≈18	20
Е 482	Лактилат кальция		7...9	20
Е 491...Е 496	Эфиры сорбитана, SPAN'ы		2...9	25

Числа ГЛБ (Гриффин-Дэвис)
 эмпирическая характеристика характеризующая соотношение гидрофильной и гидрофобной частей молекулы ПАВ.

$$ГЛБ = \sum N_i + 7$$

$$ГЛБ = 7 + 0,36 \cdot \ln(Cв/См)$$

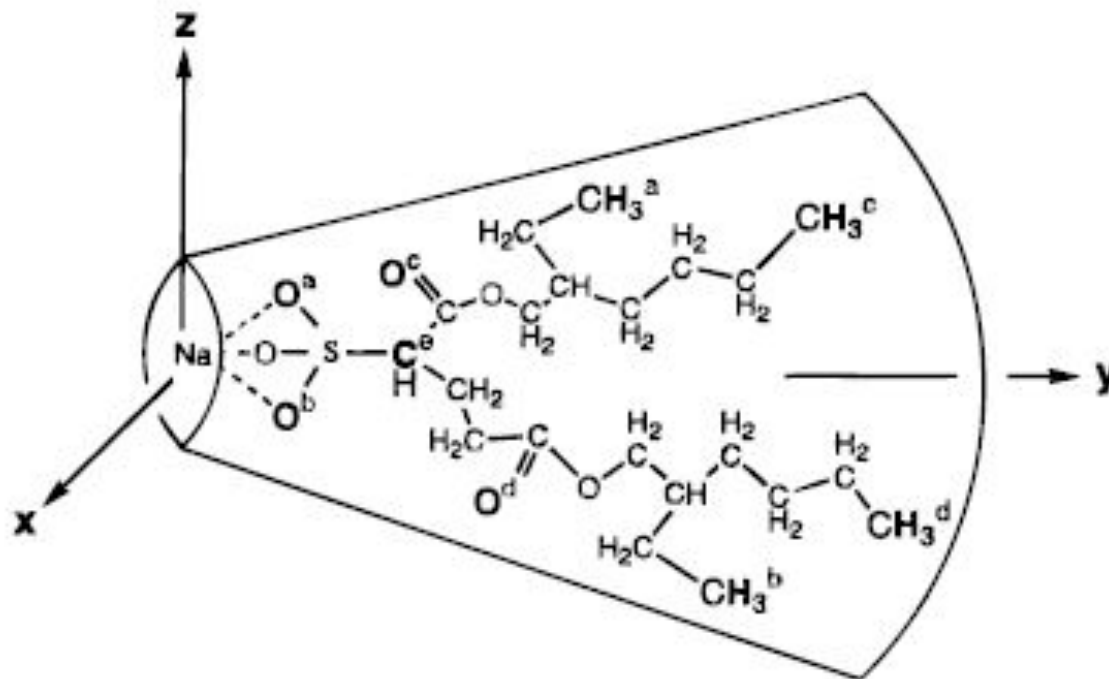
Групповые числа N_i различных фрагментов молекул ПАВ

Группа	N
Лиофильные	
$-SO_4Na^+$	38,7
$-COO^-K^+$	21,1
$-COOH$	2,1
N (третичный амин)	9,4
Эфир (сорбитановое кольцо)	6,8
ОН (свободный)	1,9
Лиофобные	
$-CH_2-$	-0,475
$-CH_2CH_2CH_2O-$	-0,15

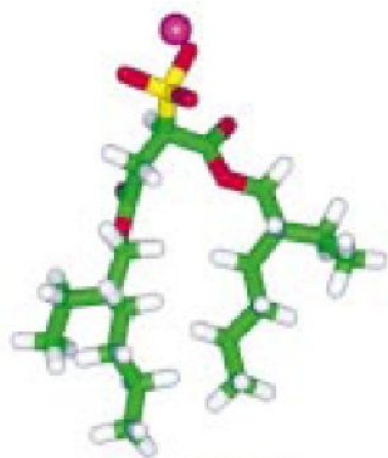
Зависимость состояния ПАВ в воде от величины ГЛБ

Состояние водного раствора	ГЛБ	Применение*
Не смешивается	1–4	
Плохо диспергируется	3–6	Эмульгатор в/м
Хорошо диспергируется	6–8	Смачиватель
Устойчивая эмульсия	8–10	Эмульгатор м/в
Высокодисперсная эмульсия	10–13	Эмульгатор м/в
Прозрачный раствор	13	Эмульгатор м/в,

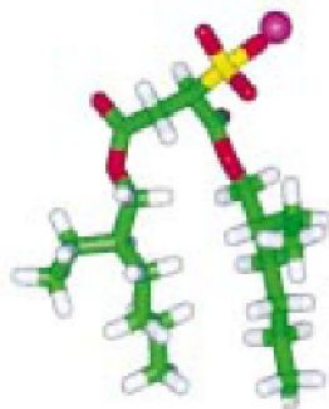
Аэрозоль ОТ: натрий бис(2-этилгексил)сульфо-сукцинат



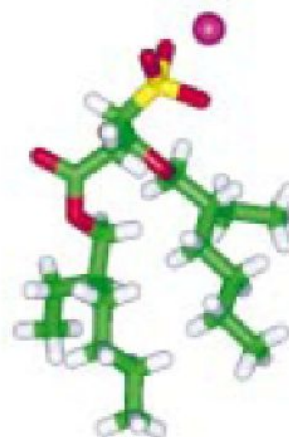
Возможные конформации молекулы АОТ



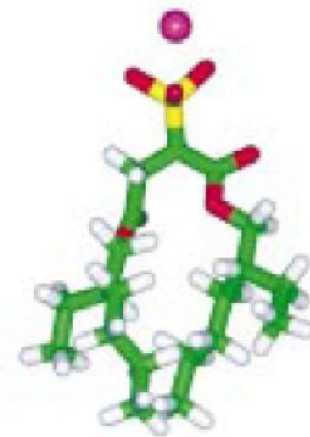
Conformer 1



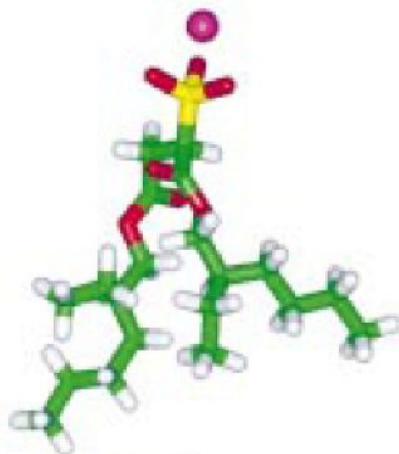
Conformer 2



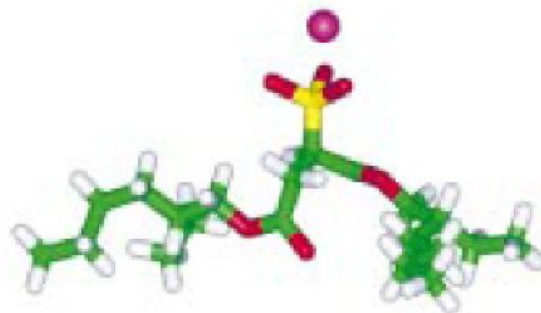
Conformer 3



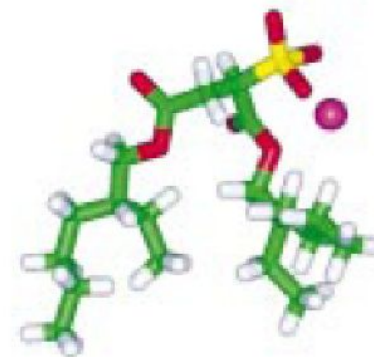
Conformer 4



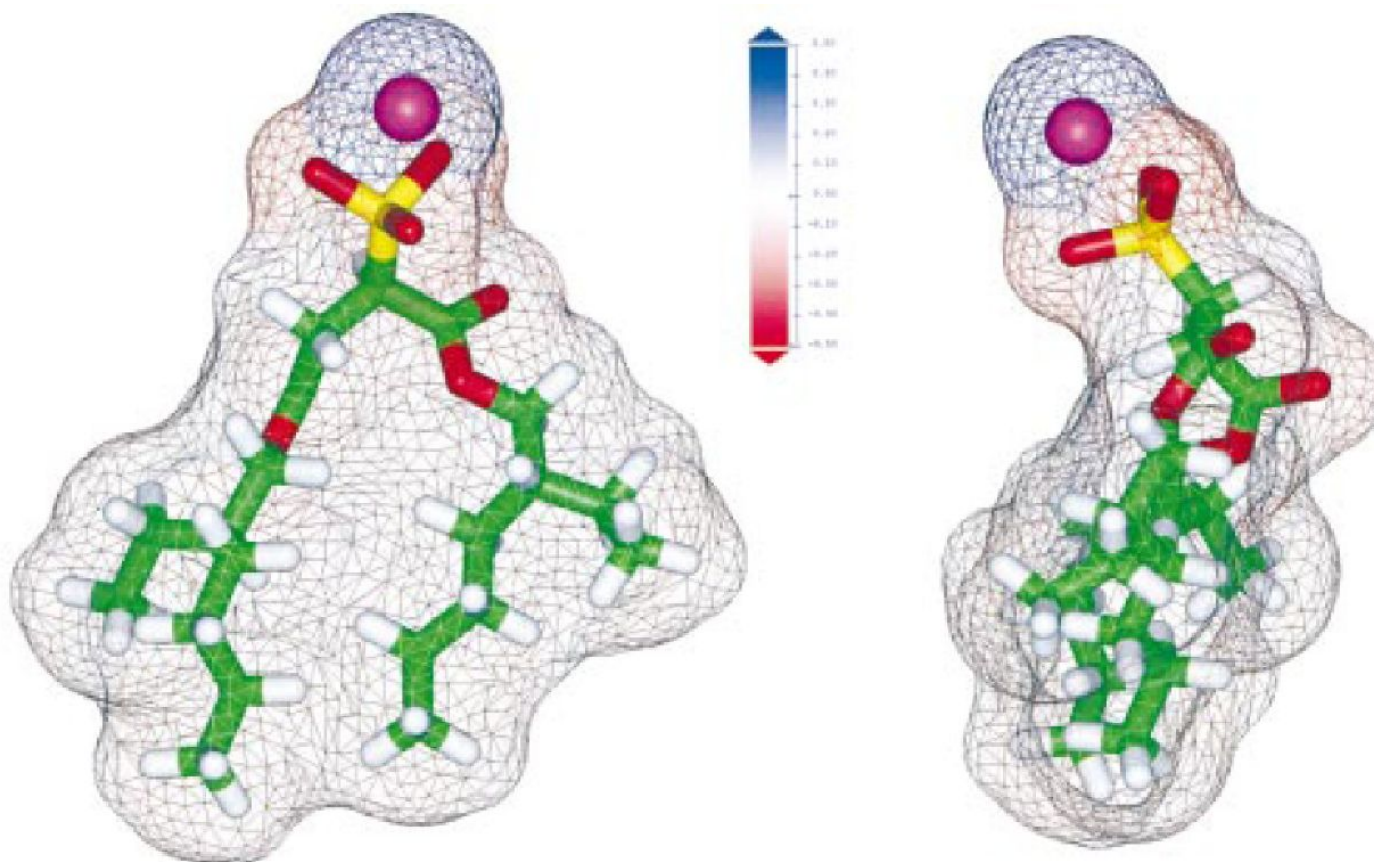
Conformer 5

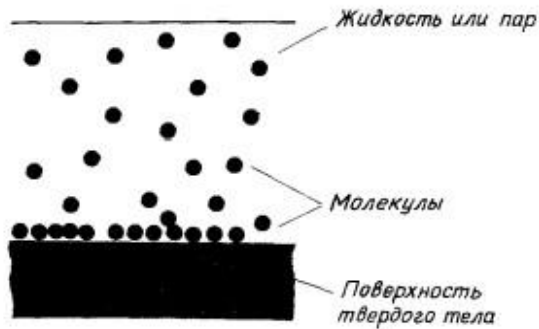


Conformer 7



Изменение объема гидрофобной части молекулы АОТ в зависимости от полярности окружающей среды.





Адсорбция – явление самопроизвольного перемещения компонентов между поверхностным слоем и объемом фазы.

Адсорбция (по Гиббсу) – величина, определяемая как избыток компонента (в молях), приходящийся на единицу граничной поверхности раздела фаз:

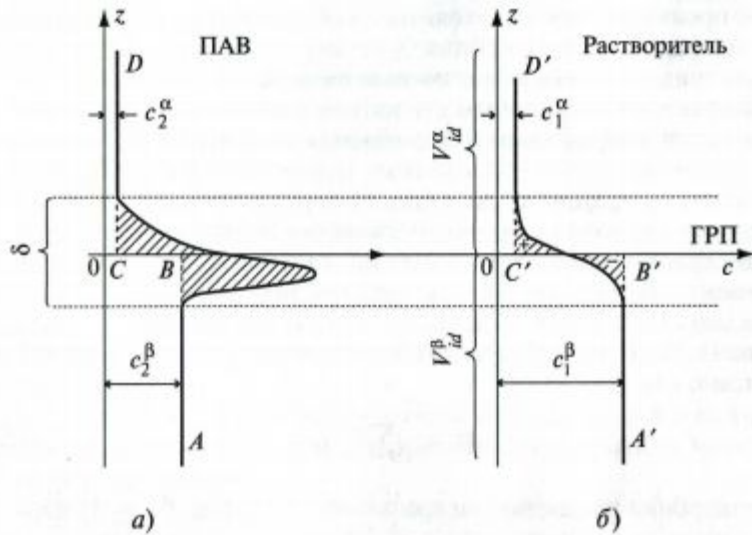
$$\Gamma_i = (N_i - N_i' - N_i'')/S, \text{ (моль/м}^2\text{)}$$

Автоадсорбция - сгущение вещества в поверхностном слое однокомпонентной системы..

Адсорбент – вещество (Т, Ж), на поверхности которого имеет место адсорбция.

Адсорбат – вещество, которое перераспределяется (Г, Ж)

Двухкомпонентная система: растворитель (c_1) - растворенное вещество (c_2)



$$\Gamma_i = \int_{-\delta}^0 [c_1(z) - c_i^\beta] dz + \int_0^{\delta} [c_1(z) - c_i^\alpha] dz$$

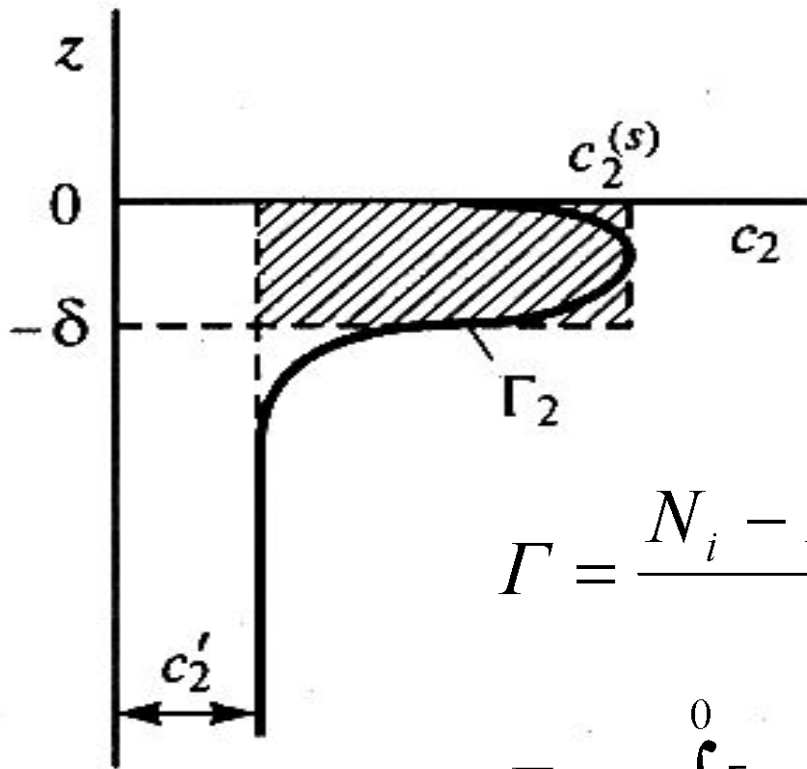
$$\Gamma_1 \approx 0; \quad \Gamma_2 > 0$$

Адсорбция растворенного вещества ($c_2^\alpha \approx 0$):

$$\Gamma_2 = \int [c_2(z) - c_2^\beta] dz = (c_2(s) - c_2^\beta) \delta$$

$$\text{если } c_2 \ll c_2(s), \text{ то } \Gamma_2 \approx c_2(s) \delta$$

Эквимолекулярная поверхность –
разделяющая поверхность, для которой
адсорбция растворителя равна 0.
(отрицательный интеграл в жидкой фазе
по абсолютной величине равен
положительному интегралу в газовой
фазе)



$$\Gamma = \frac{N_i - N_i' - N_i''}{S}$$

$$\Gamma_2 = \int_{-\infty}^0 [c_2(z) - c_2'] dz + \int_0^{+\infty} [c_2(z) - c_2''] dz \approx$$

$$\approx (c_2^s - c_2') \delta \approx c_2^s \delta$$

при $c_2^s \gg c_2'$

$$dF = dU - TdS + \sigma dS + \mu dn$$

$$F = U - TS + \sigma S + \mu n$$

$$dF' = dU - TdS - SdT + \sigma dS + Sd\sigma + \mu dU + nd\mu$$

$$dF = 0; \quad dT = 0$$

$$dF' - dF$$

$$0 = Sd\sigma + nd\mu$$

$$d\sigma = -\frac{n}{S}d\mu = -\Gamma d\mu$$

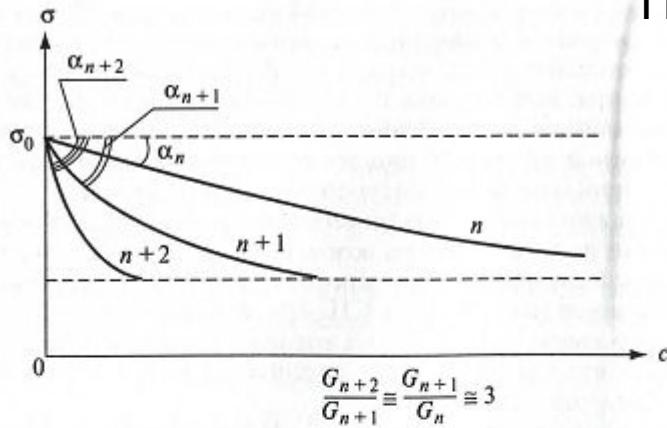
$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{d\mu}$$

$$\mu = \mu_0 + RT \ln C$$

\Rightarrow

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}$$

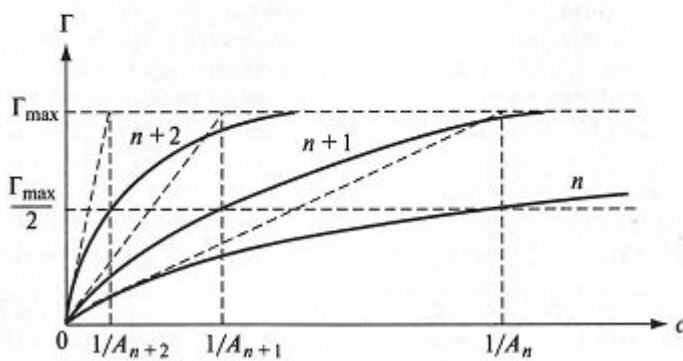
Поверхностная активность по Ребиндеру



a)

$$G = \lim_{(c \rightarrow 0)} (-d\sigma/dc) = \Gamma RT / c =$$

$$RT \cdot \delta \cdot c(s)/c = \text{const}$$



б)

Правило Дюкло-Траубе:

Увеличение длины цепи молекул ПАВ в гомологическом ряду на одну метиленовую группу вызывает рост величины $|d\sigma/dc|$ в 3 – 3,5 раза при переходе к каждому последующему гомологу.

Динамическая природа адсорбции на центрах адсорбции на поверхности адсорбента.

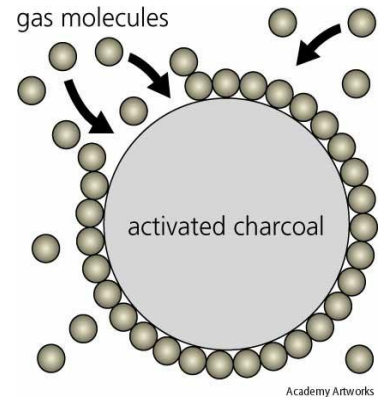
Γ - адсорбция; c -концентрация ПАВ в водной фазе

Γ_m - максимальная адсорбция; $x = \Gamma/\Gamma_m$ – степень заполнения

$$W_a = k_a c(1-x) \text{ – скорость адсорбции}$$

$$W_d = k_d \cdot x; \text{ - скорость десорбции}$$

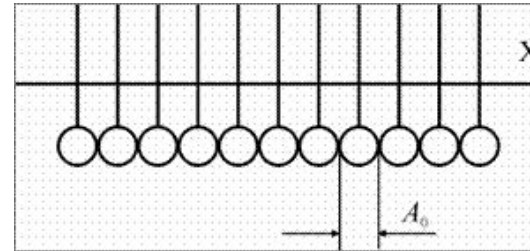
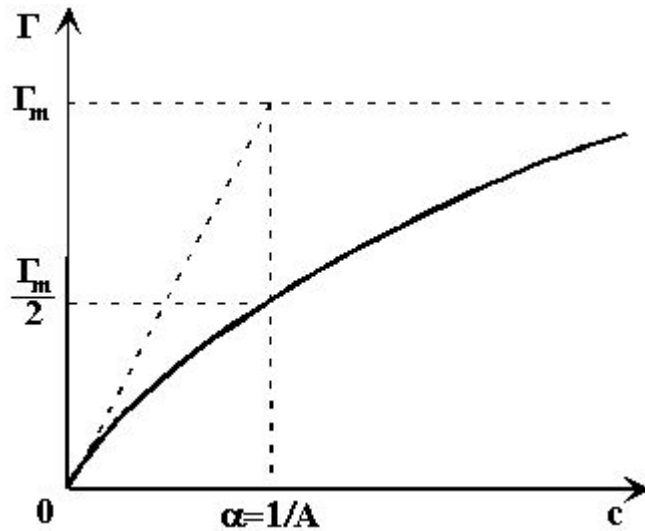
В равновесии: $W_a = W_d$; $x = k_a c / (k_a c + k_d)$



$$\Gamma = \Gamma_{\max} \cdot k_a \cdot c / (k_a \cdot c + k_d) = \Gamma_{\max} \cdot k_a / k_d \cdot c / (k_a / k_d \cdot c + 1)$$

Уравнение Лэнгмюра: $\Gamma = \Gamma_{\max} \cdot A \cdot c / (A \cdot c + 1)$,

где $k_a / k_d = A = K_{\text{равновесия}}$



$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{Ac}{(Ac + 1)}$$

Основные параметры адсорбционного слоя ПАВ

Γ_{\max} - максимальная адсорбция (моль/м²);

$s_0 = 1 / (\Gamma_{\max} \cdot N_A)$ площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ, (м² или нм²)

$\delta = M / (s_0 \cdot N_A \cdot \rho) = M \Gamma_{\max} / \rho$ - высота «частотокола»,
образованного неполярными частями молекул (нм), ρ - плотность

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

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{Ac}{Ac+1}$$

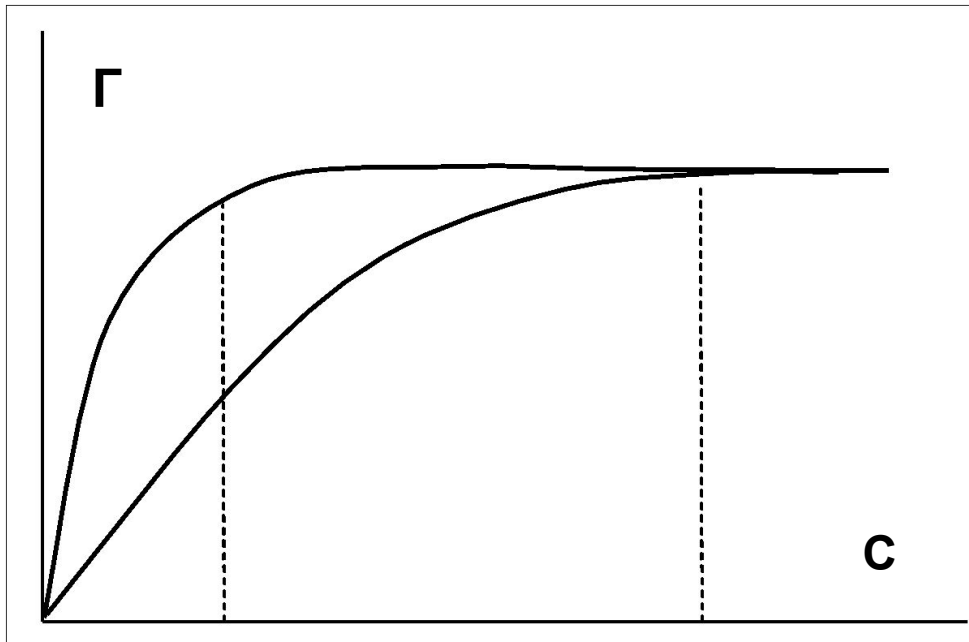
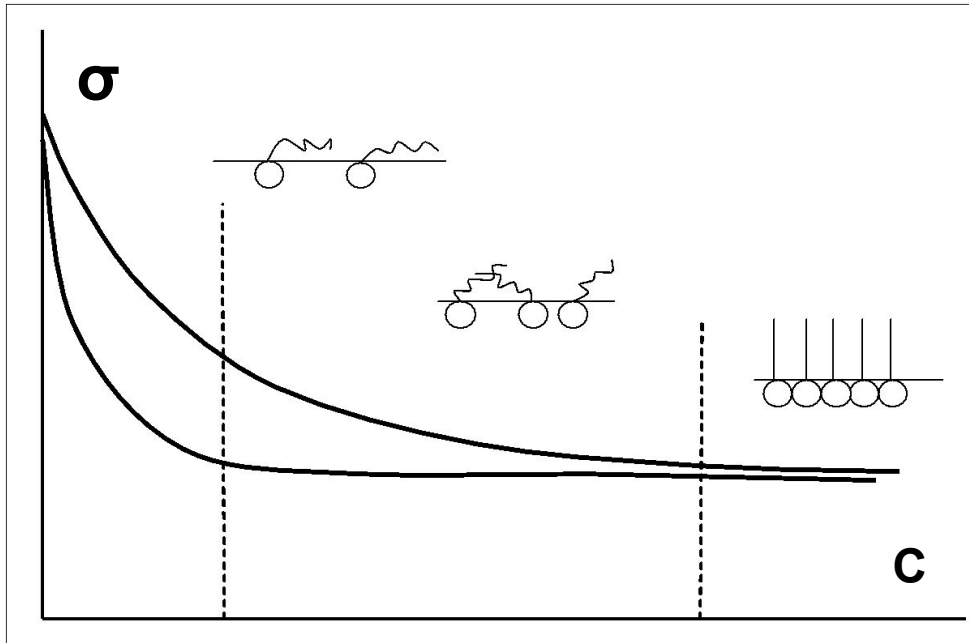
$$\Gamma = \Gamma$$

$$-\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} = \Gamma_m \frac{Ac}{Ac+1}$$

$$\Gamma_m RT \frac{A}{Ac+1} dc = -d\sigma$$

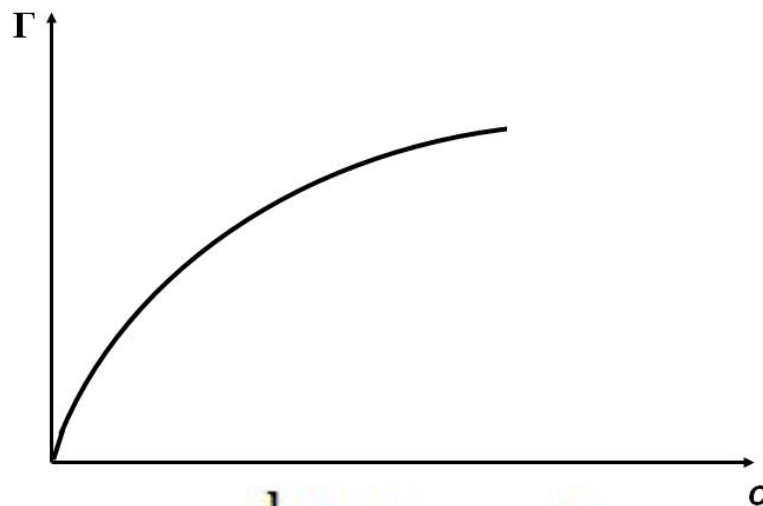
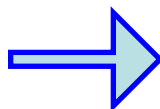
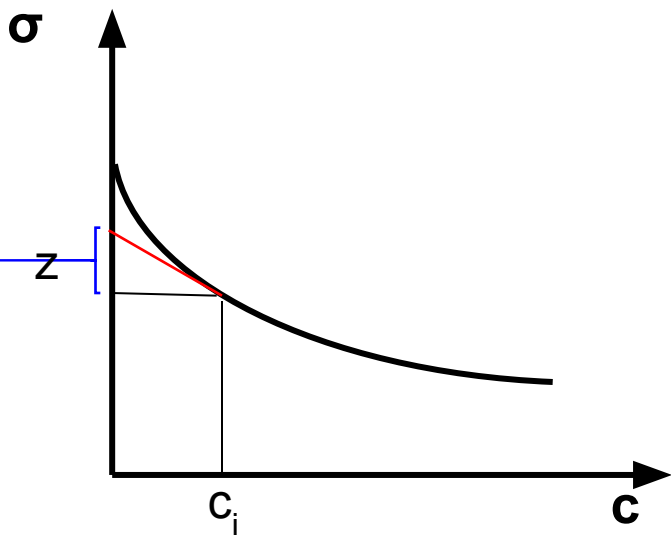
$$\Gamma_m RT \ln(Ac+1) = \sigma_0 - \sigma$$

$$\sigma = \sigma_0 - \Gamma_m RT \ln(Ac+1)$$



$$\Gamma = \Gamma_m \frac{Ac}{Ac + 1}$$

Расчет размеров молекул ПАВ



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

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{c}{\Gamma_m} + \frac{1}{A\Gamma_m}$$

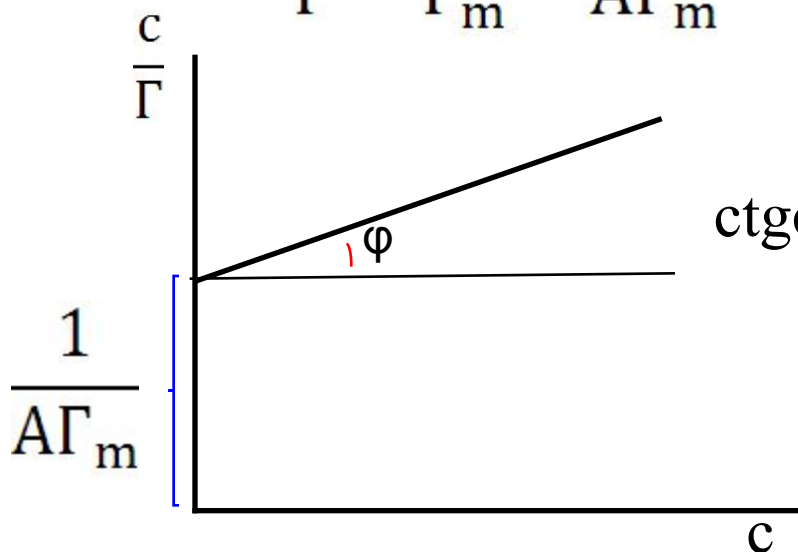
Площадь на молекулу

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

$$\operatorname{ctg}\varphi = \Gamma_m$$

Осевая длина

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



Рассмотрим более подробно начальный участок начальной изотермы адсорбции и поверхностного натяжения.

При высокой поверхностной активности $\Gamma = c^s \delta$, следовательно для начального линейного участка изотермы адсорбции, где $\Gamma = A c \Gamma_{\max}$ можно написать:

$$\frac{c_s}{c} = \frac{A \Gamma_{\max}}{\delta} = K_a$$

т.е., к равновесию адсорбционного слоя и объёма раствора (при малых поверхностной и объёмной концентрации) можно применить закон ГЕНРИ, описывающий распределение вещества между двумя фазами с постоянным коэффициентом распределения K_a - поэтому область линейных зависимостей σ (c) и $\Gamma(c)$ – называют **областью ГЕНРИ**.

Применимость закона Генри означает, что объёмный раствор и поверхностный слой могут быть описаны в приближении идеальных растворов.

Условие равновесия объёмного и поверхностного растворов:

$$\mu_{0s} + RT \ln c_s = \mu_0 + RT \ln c, \quad (1)$$

где μ_{0s} и μ_0 – не равные друг другу стандартные части химических потенциалов поверхностного и объёмного растворов соответственно.

Преобразовав выражение (1) получим:

$$RT \ln \frac{c_s}{c} = \mu_o - \mu_{os} = W_{\text{адс}} \quad (2)$$

Где $W_{\text{адс}}$ – работа, совершенная системой при переносе молекулы ПАВ из объёма на поверхность – **РАБОТА АДСОРБЦИИ**.

Из соотношения (2) видно, что:

$$W_{\text{адс}} = RT \ln \frac{c_s}{c} = RT \ln \left(\frac{A\Gamma_{\text{max}}}{\delta} \right) = RT \left(\ln A + \ln \frac{\Gamma_{\text{max}}}{\delta} \right)$$

Поскольку при увеличении длины цепи молекулы ПАВ на одно группу CH_2 адсорбционная активность возрастает в 3-3,5 раза, а величины Γ_{max} и δ постоянны, работа адсорбции возрастает на постоянную величину $RT \ln(3-3,5)$.

Таким образом, правилу ДЮКЛО-ТРАУБЕ отвечает **линейная зависимость работы адсорбции от числа n углеводородных групп в цепи молекул ПАВ:**

$$W_{\text{адс}} = \varphi_0 + n\varphi_1$$

φ_0 - характеризует изменение энергии взаимодействия полярной группы молекул ПАВ с молекулами воды при выходе ПАВ на поверхность.

φ_1 – это инкремент работы адсорбции, приходящийся на одну группу CH_2 . Правилу Дюкло-Траубе отвечает инкремент работы адсорбции ≈ 3 кДж/моль.

Связь адсорбционной активности A с работой адсорбции может быть представлена в виде:

$$A = \frac{\delta}{\Gamma_{\max}} e^{\frac{W_{\text{адс}}}{RT}}$$

и, соответственно, уравнение Ленгмюра можно записать как:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \left(1 + \frac{1}{Ac} \right)^{-1} = \Gamma_{\max} \left(1 + \frac{\Gamma_{\max}}{\delta c} e^{-\frac{W_{\text{адс}}}{RT}} \right)^{-1}$$

Важно отметить, что подобно тому, как G и A возрастают в 3-3,5 раза в гомологическом ряду, примерно в те же 3-3,5 раза уменьшается растворимость ПАВ в воде по мере увеличения длины цепи: низшие спирты и кислоты неограниченно смешиваются с водой, начиная с бутилового спирта и масляной кислоты их растворимость при комнатной температуре ограничена, а высшие спирты и кислоты практически нерастворимы в воде. Это означает, что **величина инкремента адсорбции отражает термодинамическую невыгодность нахождения СН_2 группы в объёме воды** – стремление к выталкиванию из воды углеводородного радикала, который и является «носителем» поверхностной активности.