

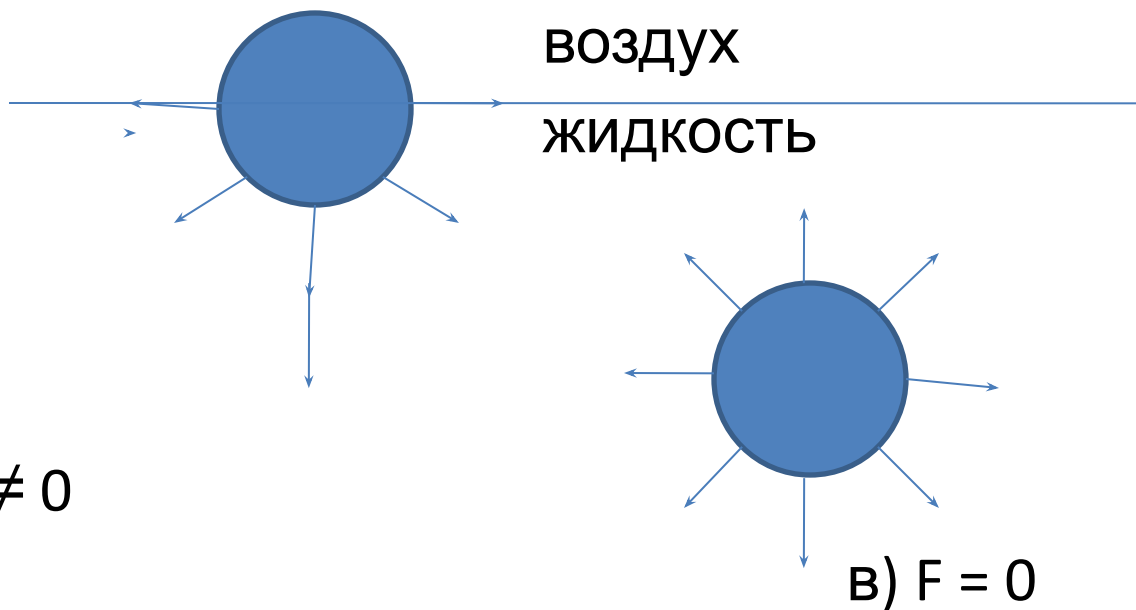
ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Лекция 14

Поверхностное натяжение.

- Живые организмы представляют собой системы с очень развитыми поверхностями раздела, к которым относят кожные покровы, поверхность стенок кровеносных сосудов, слизистые оболочки, клеточные мембраны и т.д.
- Молекулы, атомы, ионы, находящиеся на поверхности раздела фаз, не равноценны по своему положению таким же частицам, находящимся в глубине фазы. Например, система жидкость – пар (рис. 1).

Схема действия межмолекулярных сил внутри жидкости и на ее поверхности



На молекулу, находящуюся в жидкости, со всех сторон равномерно действуют межмолекулярные силы. На поверхности жидкости этот баланс нарушается. Поверхностные молекулы оказываются под воздействием некой результирующей силы, направленной внутрь жидкости. По этой причине поверхность жидкости оказывается в состоянии напряжения.

Поверхностное натяжение (σ) – это минимальная сила, сдерживающая движение частиц жидкости в глубину и тем самым удерживающая поверхность жидкости от сокращения.

Сила, с которой молекулы поверхностного слоя втягиваются внутрь объема фазы, определяется межмолекулярными взаимодействиями в соприкасающихся фазах: чем они интенсивнее, тем больше равнодействующая поверхностных сил и тем больше σ . Единицами измерения поверхностного натяжения являются:

$$\text{Дж/м}^2 = \text{Н} \cdot \text{м/м}^2 = \text{Н/м}$$

Поверхностное натяжение у различных жидкостей колеблется в значительных пределах и зависит от природы жидкости, ее температуры, давления, а для растворов и от концентрации растворенных веществ.

Зависимость поверхностного натяжения от

- Природы жидкости:
Чем сильнее межмолекулярные связи в данной жидкости, тем больше поверхностное натяжение.
- Температуры:
При повышении температуры вещества силы межмолекулярного взаимодействия ослабевают, следовательно, уменьшается поверхностное натяжение.

Табл. 1. Поверхностное натяжение
некоторых веществ на границе с
воздухом при $T=293\text{ К}$.

Вещество	$\sigma \cdot 10^3 \text{ Дж/м}^2$
Эфир	17,0
Гексан	18,4
Ацетон	23,7
Бензол	28,9
Сыворотка крови человека	46,0 – 47,0
Вода	72,75
Ртуть	471,6

Поверхностная активность

Способность растворенных веществ изменять поверхностное натяжение растворителя называется поверхностной активностью.

**При растворении в данной жидкости, какого
либо вещества наблюдают следующие
случаи:**

1). Растворенное
вещество
понижает
поверхностное
натяжение. Такие
вещества
называются
поверхностно-
активными (**ПАВ**).

2). Растворенное
вещество либо
незначительно
повышает
поверхностное
натяжение, либо не
изменяет его. Такие
вещества
называются
поверхностно-
инактивными (**ПИВ**).

Поверхностно-активные вещества (ПАВ)

- Типичные ПАВ- это органические вещества, обладающие поверхностным натяжением меньшим, чем вода, и имеющие ассиметричные молекулы, состоящие из неполярных углеводородных радикалов, плохо взаимодействующих с водой (гидрофобных), и полярных групп –ОН, -СООН, -NH₂, -SO₃H, -COO⁻ и др., хорошо взаимодействующих с водой (гидрофильных).

ПИВ

У ПИВ поверхностное натяжение больше, чем у воды. Примерами ПИВ по отношению к воде являются сильные неорганические электролиты: неорганические кислоты, основания, соли, альфа-аминокислоты и т.д.

Эти вещества при растворении диссоциируют с образованием сильно гидратированных ионов. Они взаимодействуют с водой сильнее, чем молекулы воды между собой, и поэтому увлекаются молекулами воды внутрь раствора.

Поверхностно-неактивные вещества

3). Растворенное вещество не меняет поверхностное натяжение (ПНВ), т. к. эти вещества имеют близкое к воде поверхностное натяжение. Например, сахароза, глицерин и др.

Дифильные молекулы

Молекулы, в которых имеются гидрофильная и гидрофобная группировки, называют *дифильными*. К ним относятся спирты, альдегиды, кетоны, кислоты, сложные эфиры, амины, белки и нуклеиновые кислоты, липиды и т.д.

Поверхностное натяжение биологических жидкостей используют в диагностических целях. Так поверхностное натяжение крови подвержено значительным колебаниям при различных заболеваниях (анафилактический шок, рак и др.)

С возрастом человека поверхностное натяжение сыворотки крови уменьшается.

Адсорбция

- Разнообразные явления, возникающие на границах раздела фаз, происходят вследствие особого энергетического состояния пограничных поверхностей, которые независимо от агрегатного состояния обладают некоторым запасом свободной энергии.
- Любая система стремится к уменьшению свободной энергии. Это стремление служит причиной адсорбции, как и других физических явлений

Адсорбция

- *Адсорбция* – это самопроизвольное повышение концентрации вещества у поверхности раздела двух фаз в гетерогенной системе, сопровождающееся понижением свободной энергии.
- Вещество, которое поглощает, называется *адсорбентом*, а вещество, которое поглощается, называется *адсорбатом* (*адсорбтивом*).
- Процесс, обратного перехода вещества из поверхностного слоя в объем фазы, называют *десорбцией*.

Физическая адсорбция

Силы, вызывающие **физическую адсорбцию** – силы межмолекулярного взаимодействия (Ван-дер-Ваальса).

Процесс физической адсорбции легко можно обратить, понизив давление газа или концентрацию растворенного вещества.

При повышении температуры физическая адсорбция уменьшается.

Хемосорбция

- *Хемосорбцией* называется сорбция, при которой поглощаемое вещество и сорбент между собой взаимодействуют с образованием нового химического вещества. Хемосорбцию легко можно отличить от других видов сорбции по значительно большему количеству выделяющейся теплоты.

Адсорбция

В зависимости от агрегатного состояния соприкасающихся фаз различают:

- адсорбцию газов на твердой поверхности;
- адсорбцию растворенных веществ на границах твердое тело- жидкость;
- адсорбцию на границе жидкость- жидкость;
- адсорбцию на границе раствор – газ.

Адсорбция на границе раствор-газ

- ПАВЫ и ПИВЫ вызывают перераспределение вещества между поверхностным слоем и объемом раствора. Происходит адсорбция. Адсорбция является самопроизвольным процессом, поскольку в результате адсорбции понижается свободная энергия Гиббса (изобарный потенциал).

Гиббсовская адсорбция

- Избыток или недостаток растворенного вещества в поверхностном слое, отнесенный к единице поверхности, обозначают - Γ (*гамма*) и называют *гиббсовской адсорбцией*.
- Размерность *адсорбции* : [моль/ед.пов-ти]; моль/м².
- Уравнение Гиббса:
$$\Gamma = - \Delta\sigma/\Delta C \cdot (C/RT), \text{ где}$$
 Γ - величина адсорбции на границе раствор-газ;
 $\Delta\sigma/\Delta C$ –поверхностная активность,
с- концентрация вещества в растворе.

Если производная $\Delta\sigma/\Delta C$ отрицательна (т.е. с увеличением концентрации вещества поверхностное натяжение уменьшается), то адсорбция $\Gamma > 0$ - положительная.

Это значит, что вещество накапливается в поверхностном слое или, другими словами, перераспределение растворенного вещества приводит к увеличению его концентрации в поверхностном слое по сравнению с конц. в объеме раствора.

Это свойство характерно ПАВ.

Если производная $\Delta\sigma/\Delta C$
- положительна, то адсорбция
 $\Gamma < 0$ - отрицательная.

Это значит, что вещество уходит с
поверхностного слоя в объем раствора, т.е.
его концентрация в поверхностном слое
становится меньше концентрации в
растворе.

Это свойственно ПИВ.

Правило Дюкло-Траубе

- Способность различных ПАВ адсорбироваться в поверхностном слое и понижать поверхностное натяжение растворов, т.е. их поверхностная активность, зависит от структуры этих веществ.
- Такая зависимость была экспериментально установлена Дюкло и Траубе и получила название правила *Дюкло-Траубе*:

Правило Дюкло-Траубе:

- **Поверхностная активность ПАВ на границе раздела водный раствор – газ увеличивается в среднем в 3,2 раза при увеличении длины углеводородного радикала ПАВ на одну гомологическую разность CH_2 .**
- Уравнение Гиббса является универсальным и применимо к границам раздела любых фаз. Однако область практического использования уравнения ограничивается системами, у которых доступно экспериментальное определение поверхностного натяжения.

Теория **Ленгмюра** - адсорбция газа твердым адсорбентом

- **Ленгмюр** вывел простейшее уравнение адсорбции газа гладкой твердой поверхностью вещества, которое называется *изотермой адсорбции Ленгмюра* (кривая зависимости адсорбции от концентрации при постоянной температуре).

Изотерма адсорбции Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{C + B} = \frac{1}{B} \Gamma_{\infty} \bullet C$$

где Γ – адсорбция, Γ_{∞} - количество вещества, адсорбированное единицей поверхности при полном насыщении;

$B = K_d / K_a$ (K_a - константа скорости адсорбции, K_d – константа скорости десорбции); C – объемная концентрация газа.

Уравнение Фрейндлиха - зависимости адсорбции от давления (концентрации) газа при постоянной температуре

$x/m = K \cdot P^{1/n}$, где x/m - величина адсорбции на единицу массы адсорбента;
 p – равновесное давление газа над поглотителем (для растворов C - равновесная концентрация);
 K и $1/n$ - константы адсорбции, характерные для данного процесса адсорбции в определенных пределах, значение которых находят из эксперимента.

- Таким образом, уравнение изотермы Фрейндлиха применимо в области средних концентраций, а уравнение Ленгмюра - при низких и высоких концентрациях адсорбированного вещества.

Значение адсорбции

- Явления адсорбции играют большую роль также и в жизнедеятельности животных организмов. Известно, что пища представляет собой ПАВ, и поэтому первым этапом усвоения является адсорбция, а процесс их химического усвоения вторичен.
- Большинство реакций, протекающих в организме, совершается при непосредственном участии ферментов. Оказывается, что первые стадии действия любого фермента сводятся к адсорбции субстрата на поверхности ферментного комплекса, и только после этого фермент проявляет свое специфическое ферментное предназначение.

