

Поверхностные явления.

Поверхностные явления — это процессы, происходящие на границах раздела фаз.

Всякая поверхность характеризуется запасом так называемой поверхностной энергии (G_s или F). В эту энергию превращается работа, затрачиваемая на образование поверхности раздела.

Поверхностная энергия (G_s) зависит от величины поверхностного натяжения (σ) и площади поверхности (S). Эта зависимость

выражается уравнением:

$G_s = \sigma S$, где G_s - [Дж (н·м)], σ - [н/ м], S - [м²].

Поверхностное натяжение (σ) — это работа, которую требуется совершить для образования единицы поверхности

Поверхностное натяжение зависит от:

природы жидкости $\sigma(\text{H}_2\text{O})=72,8 \text{ Дж/м}^2$; $\sigma(\text{сыворотки крови})=45,4 \text{ Дж/м}^2$).

температуры ($\uparrow t \downarrow \sigma$, при t кип $\sigma = 0$).

давления ($\uparrow p \downarrow \sigma$).

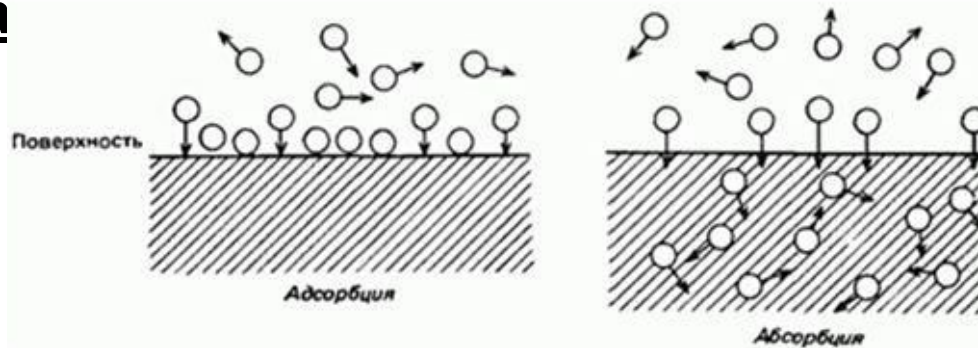
концентрации растворенного вещества.

Адсорбция

Основные понятия:

Поглощение каким-либо веществом других веществ называется **сорбцией**. Если этот процесс идет только на поверхности, то его называют адсорбцией. **Адсорбция** – это увеличение концентрации вещества на границе раздела фаз по сравнению с его содержанием во внутренних слоях раствора.

Если поглощаемое вещество диффундирует вглубь поглотителя и распределяется по объему, то это явление называется **а**



То вещество, на поверхности которого идет адсорбция называется **адсорбентом**, а вещество которое адсорбируется **адсорбтивом**. **Адсорбат** - уже адсорбированное вещество, находящееся на поверхности или в объеме пор адсорбента.

Адсорбтив адсорбируется на адсорбенте, превращаясь в адсорбат

Процесс обратный адсорбции называется **десорбцией**.

Применение адсорбции:

В медицинской практике при пищевых отравлениях в качестве адсорбентов используют молоко и активированный уголь.

В химической технологии адсорбцию используют для очистки нефтепродуктов от малых содержаний воды, серы, селена, мышьяка, фосфора; для очистки промышленных газовых выбросов в атмосферу, выхлопных газов. Процессы адсорбции лежат в основе разделения трудноразделимых соединений. Этот метод назван хроматографией. Хроматография широко используется при разделении и очистке лекарственных веществ, витаминов, пигментов.

В текстильной и кожевенной промышленности техника адсорбции применяется при крашении волокон, шерсти, кожи.

Явление адсорбции играет очень большую роль также и в жизнедеятельности животных организмов. Роль адсорбции обусловлена наличием в организме огромного количества самых разнообразных поверхностей раздела – стенок сосудов, поверхности клеток, клеточных ядер и вакуолей и наконец поверхности раздела между организмом и средой. Исследования показали, что пищевые вещества, как правило поверхностно активны и потому первым этапом их усвоения является адсорбция. Усвоение растением углекислого газа при фотосинтезе начинается с адсорбции CO_2 на внутренней поверхности листа.

Адсорбция

Адсорбцию Γ обычно выражают количеством адсорбтива X , приходящимся на единицу площади поверхности адсорбента S (моль/м²)

$$\Gamma = X/S$$

Зависимость $\Gamma = f(P)$ или $\Gamma = f(C)$ при постоянной температуре называется изотермой адсорбции.

Если адсорбентом является твердое пористое тело, общую поверхность которого определить невозможно, то адсорбцию a относят к единице массы адсорбента(моль/кг)

$$a = X / m$$

Адсорбция может идти на поверхности раздела следующих фаз: г/тв; ж/тв; г/ж; ж/ж

Различают адсорбцию физическую и химическую.

Физическая адсорбция

Обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия (ван-дер-ваальсовыми силами)

Обратима

Уменьшается с ростом температуры

Теплота адсорбции менее 30-40 Кдж/моль

Химическая адсорбция - хемосорбция

Обусловлена химическим взаимодействием адсорбента и адсорбтивом.

Как правило необратима

Увеличивается с ростом температуры

Теплота адсорбции более 40 кДж/моль

Адсорбция на границе раздела раствор-газ

В случае адсорбции на границе между раствором и газом поверхностная энергия самопроизвольно уменьшается за счет снижения поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение раствора почти всегда отличается от поверхностного натяжения чистого растворителя.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ): уменьшают σ растворителя

σ раствора < σ растворителя

ПАВ: спирты, органические кислоты, сложные эфиры, белки, холестерин, жиры, липиды, мыла.

Поверхностно-инактивные вещества (ПИВ): увеличивают σ растворителя.

σ раствора > σ растворителя;

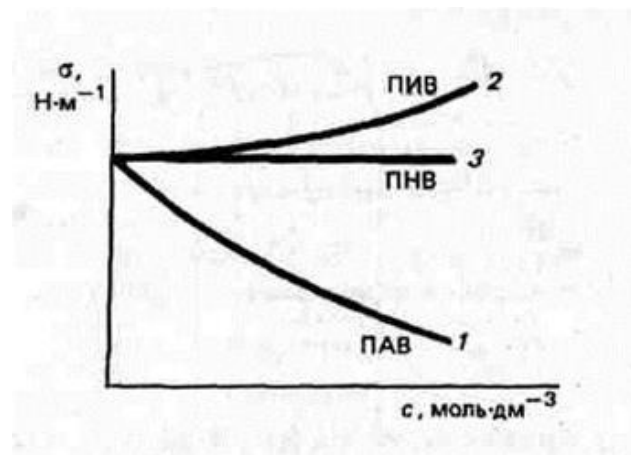
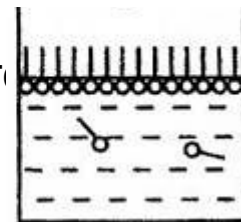
ПИВ: неорганические кислоты, основания, соли, глицерин, α - аминокислоты.

Поверхностно-неактивные вещества (ПНВ): не изменяют поверхностное натяжение растворителя.

σ раствора = σ растворителя

ПНВ: сахара.

Способность растворенного вещества изменять поверхностное натяжение –
поверхностная активность.



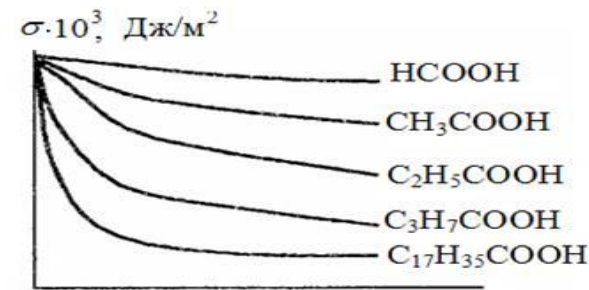
Строение молекулы ПАВ

Молекула ПАВ состоит из:
неполярной гидрофобной
углеводородной группы (хвост)
полярной гидрофильной группы
(голова): $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{NH}_2$; $-\text{SO}_3\text{H}$

Дифильное строение молекулы ПАВ



Правило Траубе-Дюкло: При удлинении цепи на группу $-\text{CH}_2$ - в гомологическом ряду способность к адсорбции возрастает в 3,2 раза.



Между избытком адсорбированного вещества в поверхностном слое Γ и концентрацией его в растворе C установлена математическая зависимость, называемая уравнением адсорбции Гиббса:

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

Γ - количество адсорбированного вещества [моль/м²] C - молярная концентрация раст $\frac{d\sigma}{dC}$ - поверхностная активность растворенного вещества.

Адсорбция на границе раздела газ-твёрдое тело

Теории адсорбции:

Теория Ленгмюра (теория
мономолекулярной адсорбции)

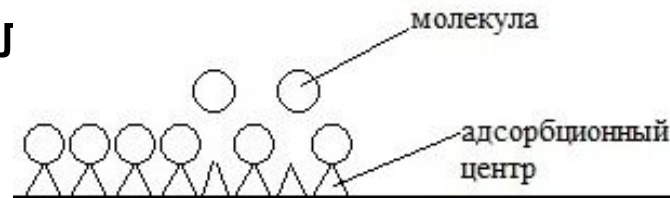
Теория Поляни (теория
полимолекулярной адсорбции

Теория БЭТ (Брунауэр, Эммет, Теллер)
(теория полимолекулярной адсорбции)

Теория Ленгмюра (теория мономолекулярной адсорбции)

В модели Ирвинга Ленгмюра (американский химик) использованы следующие допущения :

1. Адсорбция молекул происходит не на всей поверхности адсорбента, а только на определенных ее участках – адсорбционных центрах.
2. Каждый адсорбционный центр может удерживать только одну молекулу адсорбтива, т.е. адсорбтив распределяется на адсорбенте мономолекулярным слоем
3. Адсорбированные молекулы удерживаются адсорбционными центрами в течении только определенного времени. Затем отрываются и переходят в газовую фазу. При повышении температуры среднее время пребывания на поверхности уменьшатся, следовательно уменьшается адсорбция.



Теория Ленгмюра (теория мономолекулярной адсорбции)

Исходя из приведенных положений Ленгмюр получил уравнение адсорбции, которое имеет вид: $\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}$

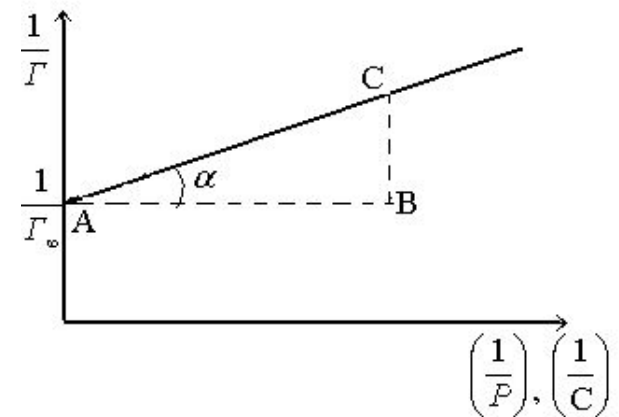
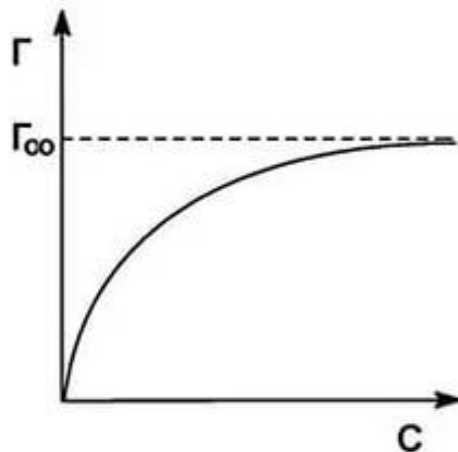
Где Γ - величина адсорбции; Γ_{∞} - предельное значение адсорбции(емкость адсорбционного монослоя или число адсорбционных центров, приходящихся на единице площади поверхности или на единицу массы адсорбента); K – константа адсорбционного равновесия

Для газов уравнение Ленгмюра имеет вид: $\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{K_p \cdot p}{1 + K_p \cdot p}$

Константы (K и Γ_{∞}) уравнения Ленгмюра рассчитывают графическим способом.

Для этого уравнение приводят к линейному виду: $\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K \cdot C} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}}$

Типичный вид изотермы адсорбции Ленгмюра:

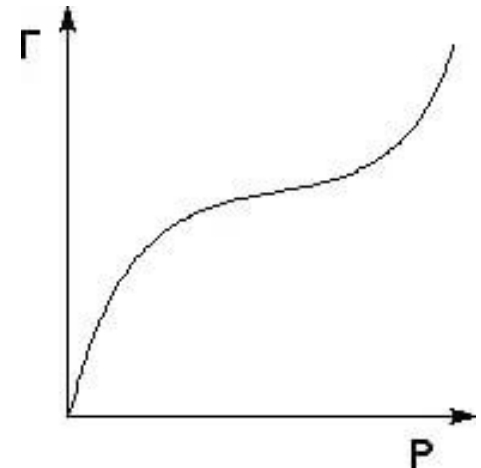


Теория полимолекулярной адсорбции Поляни

На практике, особенно при адсорбции паров, встречаются изотермы, правая часть которых круто поднимается вверх (S – образные), что свидетельствует о взаимодействии адсорбированных слоев молекул с адсорбентом, когда адсорбированные молекулы наслаиваются друг на друга. Для объяснения этого явления и описания S – образных изотерм адсорбции М.Поляни в 1915 году предложил теорию

Теория Майкла Поляни:

1. Адсорбция обусловлена физическими силами
2. На поверхности адсорбента нет активных центров, а молекулы удерживаются вблизи поверхности силовым полем
3. Адсорбционные силы действуют на значительном расстоянии, поэтому на поверхности адсорбента существует некоторый адсорбционный объем, по толщине больший, чем размер отдельной молекул
4. Действие адсорбционных сил по мере удаления от адсорбента уменьшается, а на некотором расстоянии прекращается полимолекулярной адсорбции, основанную на совершенно иных представлениях



Уравнение Фрейндлиха

Уравнение получено эмпирически (экспериментально);

Применимо только для твердых поверхностей;

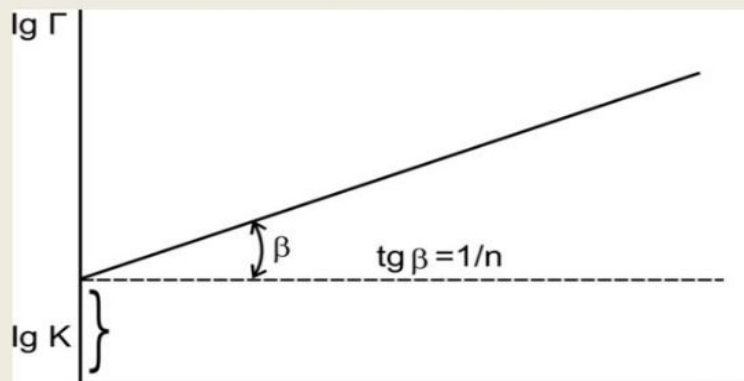
Справедливо только для средних концентраций.

$$\Gamma = K \cdot C^{1/n}$$

где K , $1/n$ – эмпирические постоянные, т.е. на основе экспериментальных данных; C – равновесная концентрация вещества, моль/л.

Графическое нахождение констант в уравнении Фрейндлиха

$$\lg \Gamma = \lg K + 1/n \lg C$$

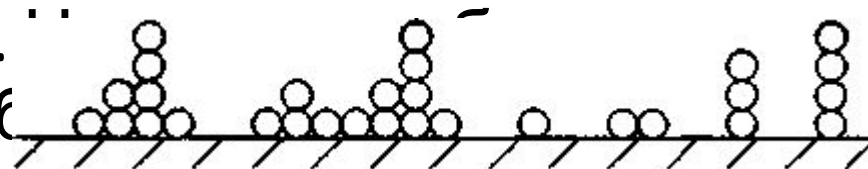


Теория БЭТ

Современная обобщенная теория полимолекулярной адсорбции была разработана в 1935-1940 гг. Брунауэром, Эмметом и Теллером. Эта теория получила название теории БЭТ по первым буквам имен авторов.

1. На поверхности существуют эквивалентные активные центры, удерживающие адсорбированные молекулы 2. Взаимодействие между соседними адсорбированными молекулами пренебрежимо мало 3. Молекулы первого слоя служат активным центром для последующих слоев и возникают полислои адсорбата 4. ... слоёв

может быть



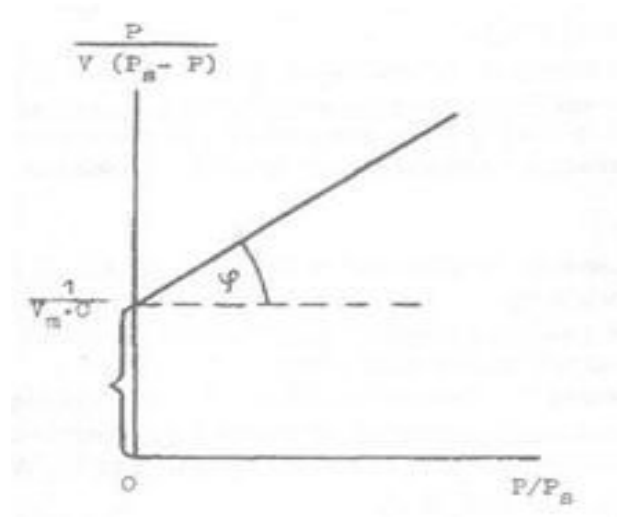
Теория БЭТ

Авторы этой теории вывели и предположили свое уравнение адсорбции, которое имеет вид:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0}$$

Где V_m - объем адсорбированного газа при многослойной адсорбции; V - общий объем газа в системе; P - давление газа; P_0 давление при полном насыщении; C - константа, зависящая от температуры.

Для расчета параметров адсорбции по теории БЭТ уравнение полимолекулярной адсорбции приводят к линейному виду



Адсорбция на границе раствор-твердое тело

Молекулярная
(ван-дер-ваальсовы силы,
химическое связывание)

Ионная
(электростатическое и
химическое связывание)

На границе твердое тело – раствор различают два вида адсорбции – молекулярную, или адсорбцию неэлектролитов, когда твердое тело адсорбирует молекулы адсорбтива, и адсорбцию ионную, когда адсорбент избирательно адсорбирует из раствора электролита один из видов ионов.

Молекулярная адсорбция из растворов

Явление адсорбции из растворов твердыми телами было открыто и изучено в 1785 г русским химиком и фармацевтом Т.Е.Ловицем .

Неэлектролиты и слабые электролиты адсорбируются на поверхности твердого тела в виде молекул. В результате адсорбции концентрация растворенного вещества в растворе уменьшается. Величину адсорбции определяют по разности концентраций исходного и равновесного растворов адсорбата.

$$A = \frac{(C_0 - C)V}{m}$$

Где V– объем, из которого ведется адсорбция, мл; m– масса адсорбента, г; C_0 – концентрация до адсорбции, моль/л; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация, моль/л

Факторы, влияющие на молекулярную адсорбцию

Растворитель (среда). Молекулы растворенного вещества и среды – конкуренты в борьбе за активные центры, поэтому, чем хуже адсорбируется среда на адсорбенте, тем лучше происходит адсорбция растворенного вещества. Можно считать, что чем больше поверхностное натяжение самой среды, тем меньше её молекулы склонны к адсорбции, тем полней адсорбция растворенного вещества

Температура. С ростом температуры величина адсорбции уменьшается, что указывает на физический характер процесса

Природа адсорбента. Поверхности адсорбентов бывают гидрофильные (смачиваемые водой) и гидрофобные (несмачиваемые водой). Из водных растворов следует вести адсорбцию на гидрофобных адсорбентах, а из углеводородных сред - на гидрофильных. Так, в адсорбционной терапии широкое применение нашел активированный уголь, обладающий гидрофобной поверхностью. Для очистки нефтепродуктов от примесей используют различные сорта гидрофильных глин.

Природа адсорбата. По правилу уравнивания полярности Ребиндер, вещество сможет адсорбироваться на поверхности раздела фаз в том случае, если его присутствие приводит к уравниванию полярностей этих фаз.

Полярность фазы можно характеризовать величиной ϵ – диэлектрической проницаемостью. Чем больше ϵ , тем больше полярность фазы.

Факторы, влияющие на молекулярную адсорбцию

Исходя из **правила Ребиндера**, можно записать

$\epsilon_{\text{адсорбент}} < \epsilon_{\text{адсорбтив}} < \epsilon_{\text{растворитель}}$

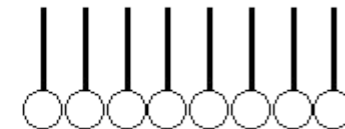
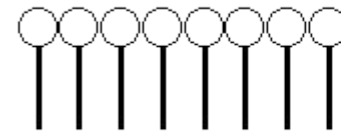
Пользуясь правилом уравнивания полярностей, можно сделать ряд выводов, касающихся адсорбции ПАВ из растворов.

Так, для адсорбции ПАВ из водных растворов следует использовать неполярные (гидрофобные) твердые тела. В этом случае выполняется условие $\epsilon_{\text{(адсорбента)}} < \epsilon_{\text{(ПАВ)}} < \epsilon_{\text{(H}_2\text{O)}}$.

Адсорбция будет тем больше, чем значительнее разница $\epsilon_{\text{(адсорбента)}} - \epsilon_{\text{(H}_2\text{O)}}$.

При адсорбции молекулы ПАВ строго ориентированы: полярная часть направлена в воду, неполярная – к адсорбенту.

Для адсорбции ПАВ из неполярных растворителей (бензола, толуола и др.) следует использовать полярные (гидрофильные) адсорбенты (силикагель, глину и др.). Ориентация молекул ПАВ такова: неполярный углеводородный радикал направлен в неполярный растворитель, а полярная часть молекулы взаимодействует с полярным адсорбентом. В этом случае выполняется неравенство $\epsilon_{\text{(бензол)}} < \epsilon_{\text{(ПАВ)}} < \epsilon_{\text{(адсорбент)}}$.



Ионная адсорбция из растворов

Сильные электролиты в отличие от недиссоциирующих и слабо диссоциирующих соединений адсорбируются в виде ионов. Адсорбция в большинстве случаев происходит под действием химических сил, а не сил Ван – дер - Ваальса, поэтому с ростом температуры величина адсорбции увеличивается.

Ионную адсорбцию называют полярной, так как способные поляризоваться ионы адсорбируются на тех поверхностях, которые состоят из полярных молекул или ионов. Адсорбционная способность ионов зависит от их природы, радиуса и величины заряда. Чем больше радиус иона, тем меньше он гидратируется, тем легче поляризуется, тем выше адсорбционная способность. По возрастающей способности адсорбироваться одно- и двухзарядные катионы можно расположить в лиотропные ряды:

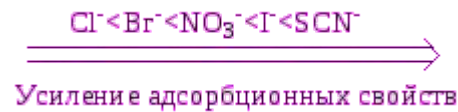


Усиление адсорбционных свойств

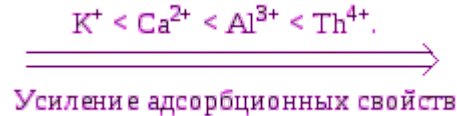


Усиление адсорбционных свойств

Однозарядные анионы по их возрастающей адсорбционной способности располагаются в таком порядке



С возрастанием заряда иона увеличивается его поляризуемость и склонность к адсорбции, поэтому



Ионная адсорбция может протекать по двум основным механизмам:

- Избирательная адсорбция на кристаллах.
- Ионообменная адсорбция.

И в том, и в другом случае адсорбция ионов связана с образованием двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела твердой и жидкой фаз.