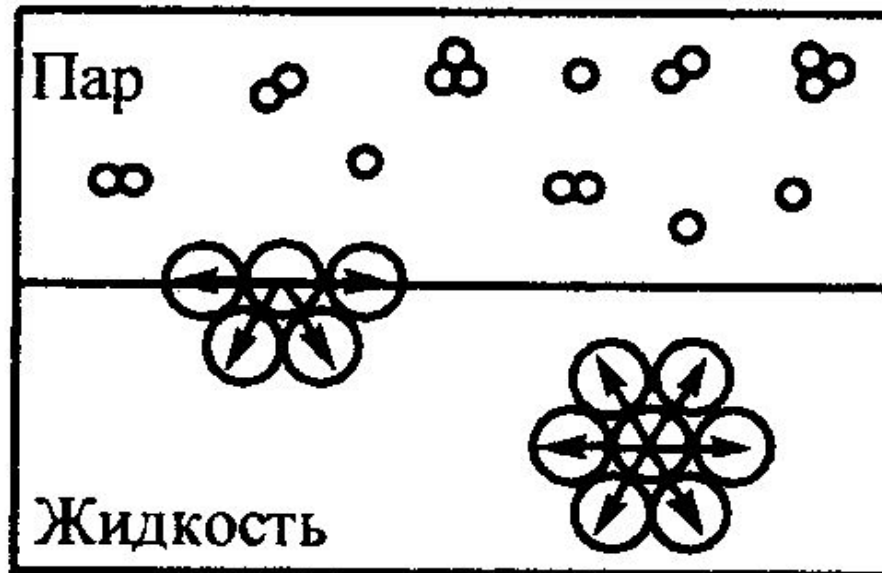


ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ

Поверхностные явления —

процессы происходящие на границе раздела фаз

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



Поверхностное натяжение жидкостей



поверхностное натяжение σ – 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 — $72,7 \text{ мДж/м}^2$ (эрг/см^2), $\cdot 10^3 \text{ Н/м}$)

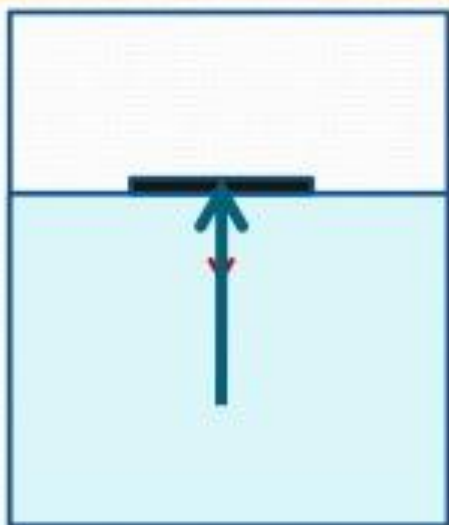
Ртуть — 436

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,

ΔC – изменение концентрации,

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

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

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

$$\sigma_{\text{р-ра}} < \sigma_{\text{р-ля}}$$

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

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

$$\sigma_{\text{р-ра}} > \sigma_{\text{р-ля}}$$

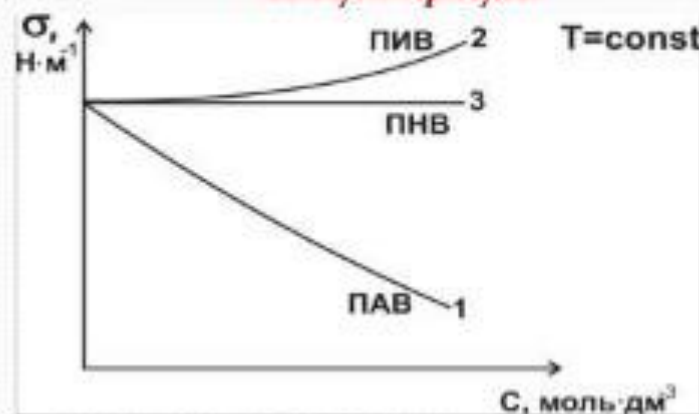
$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} > 0$$

3. Поверхностно-неактивные в-ва
(ПНВ)

$$\sigma_{\text{р-ра}} = \sigma_{\text{р-ля}}$$

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

*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 анионактивные

**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-, -NH₂; -SO₃H (функциональные группы)

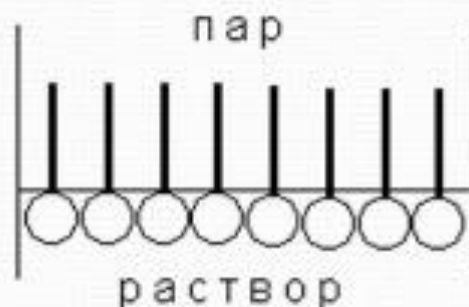
"хвост"

"голова"

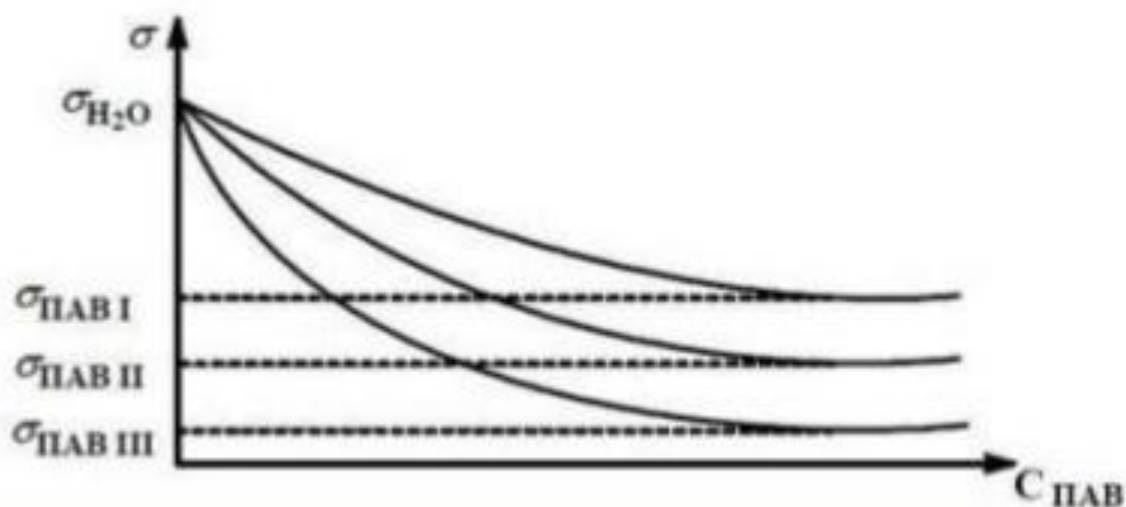
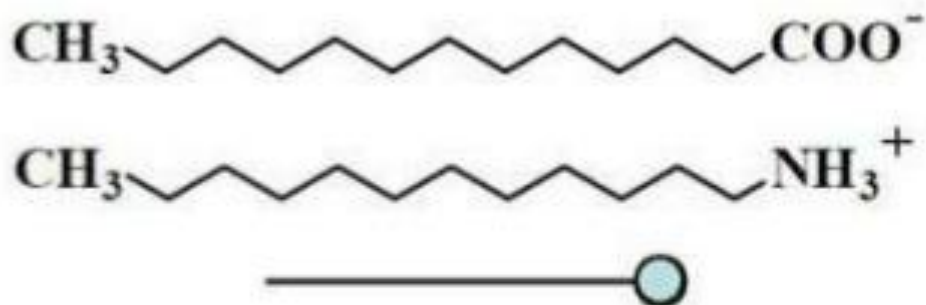


при повышении концентрации происходит насыщение адсорбционного слоя и на поверхности раздела фаз образуется слой "вертикально" ориентированных молекул ПАВ

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).



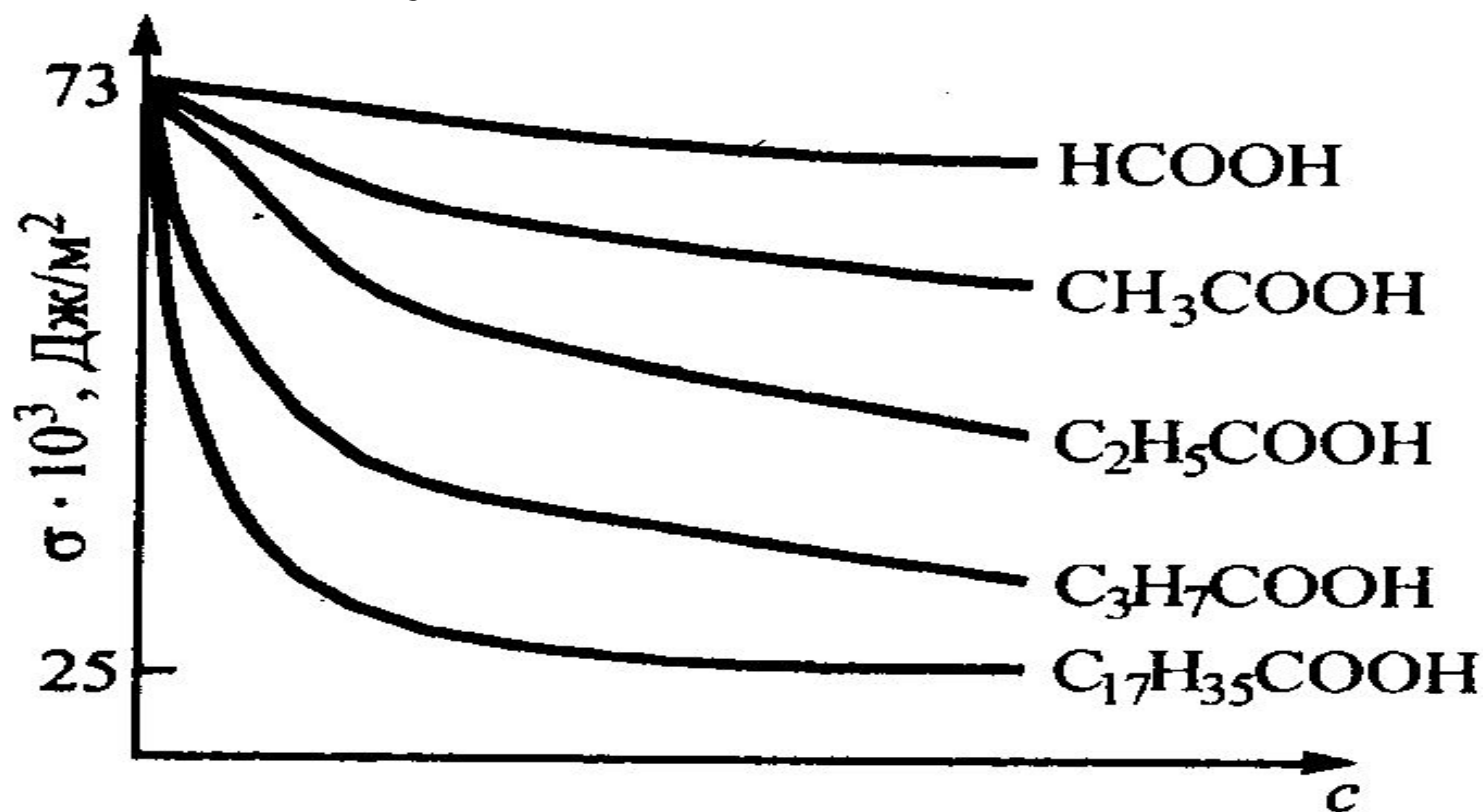
Ионогенные ПАВ — органические кислоты, амины и их соли.



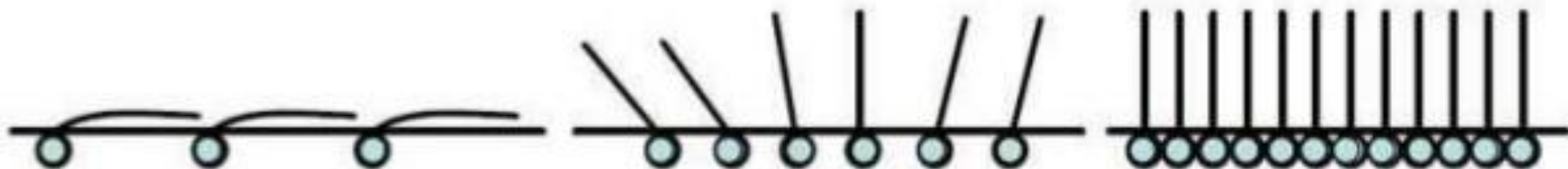
Изотермы ПАВ, отличающихся разной длиной углеродной цепи.

Правило Дюкло – Траубе - при

удлинении углеводородного радикала на 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 раздробленности вещества

Адсорбция на границе раздела жидкость-газ

Величину адсорбции на поверхности раствора можно выразить уравнением Гиббса:

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

где $\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$

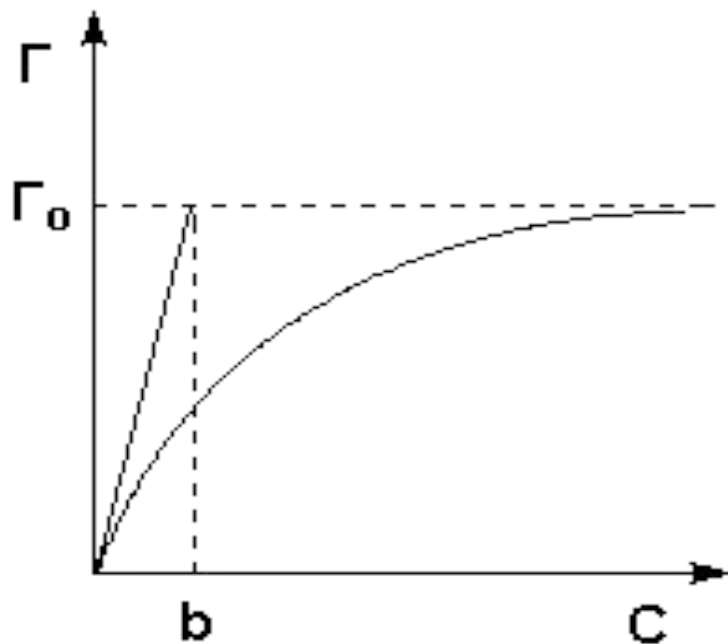
– поверхностная активность :

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

если $\sigma_2 < \sigma_1 > 0$ – Γ 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 адсорбции связывает величину адсорбции Γ с концентрацией адсорбата C .

Где

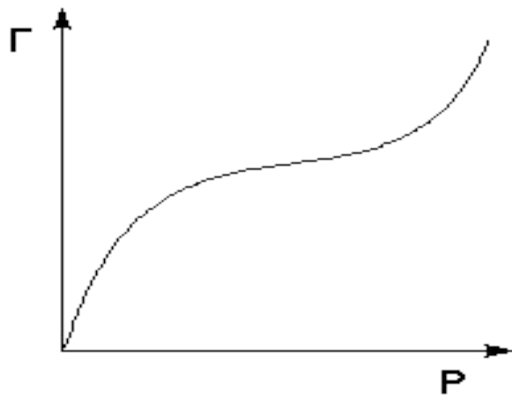
b – некоторая постоянная для данной пары адсорбент-адсорбат величина (отношение констант скоростей десорбции и адсорбции), численно равная концентрации адсорбата, при которой занята половина активных центров.

Γ_{∞} - 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

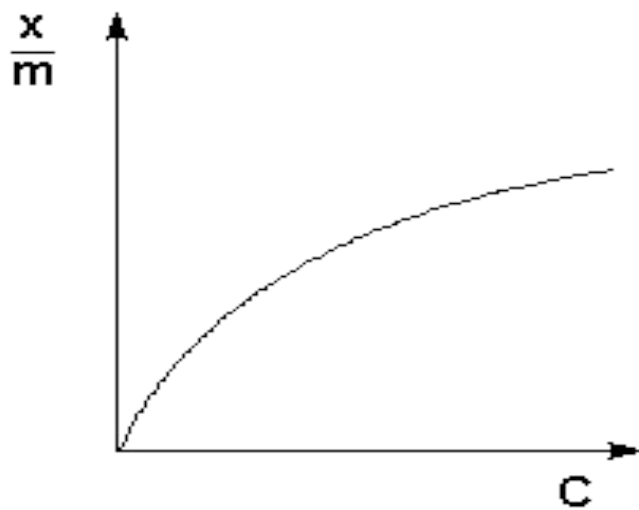
Для описания таких изотерм адсорбции М.Поляни предложил *теорию полимолекулярной адсорбции*, основанную на следующих основных положениях:

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.

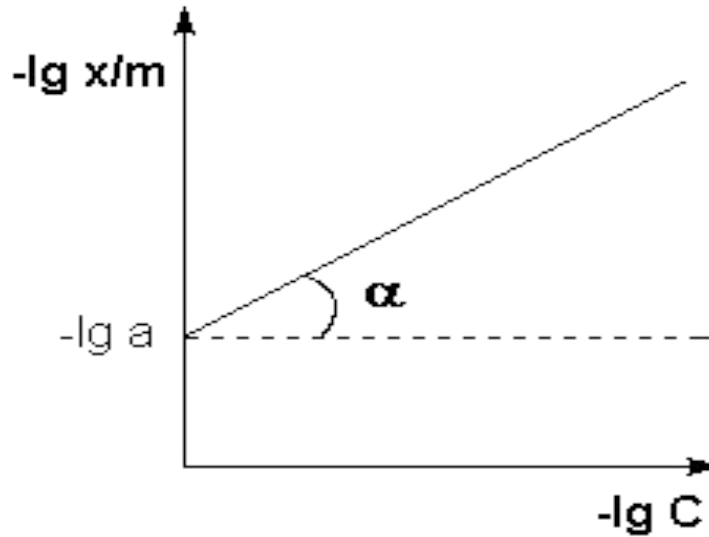
Уравнение Фрейндлиха

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 OH^- и CH_3COO^-

(OH^- обменивается на Cl^-)



анионит

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



катионит

**СПАСИБО
ЗА
ВНИМАНИЕ!**