

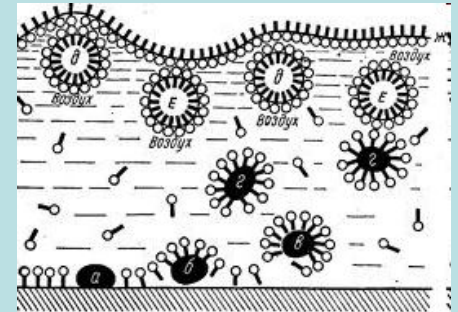
A close-up photograph of several green leaves, likely from a plant, showing signs of powdery mildew. The leaves are covered with numerous small, white, powdery spots and patches, which are characteristic of this fungal disease. The background is dark and out of focus.

Поверхностные явления

Поверхностные явления – те эффекты и особенности поведения веществ, которые наблюдаются на поверхности раздела фаз.

К классу поверхностных явлений относятся:

- поверхностное натяжение;
- сорбция: адсорбция, абсорбция, капиллярная конденсация;
- адгезия и когезия;
- смачивание и растекание;
- образование двойного электрического слоя;
- коррозия;
- многие важнейшие биологические процессы, например наше дыхание;
- моющее действие стиральных порошков и т.п.

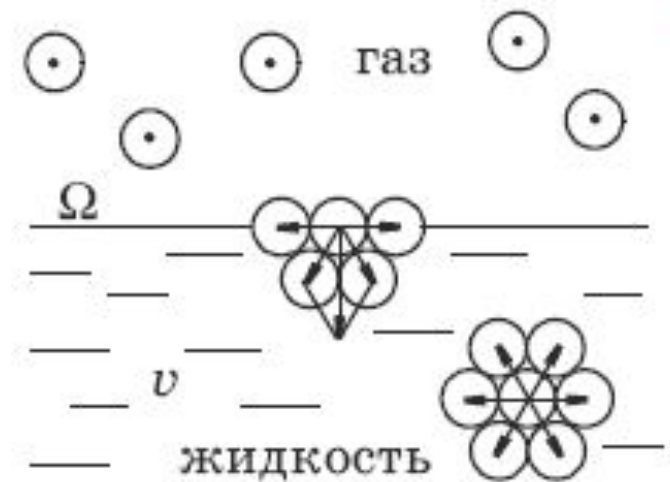


Поверхностная энергия и поверхностное натяжение

Наличие избыточной поверхностной энергии Гиббса обусловлено неполной компенсированностью межмолекулярных сил притяжения у молекул поверхностного слоя вследствие их слабого взаимодействия с граничащей фазой.

Под влиянием таких некомпенсированных сил находятся все молекулы поверхностного слоя жидкости.

Для выведения молекул на поверхность надо преодолеть эту силу, т.е. совершить работу и сообщить молекулам определенную энергию.



$$G_{\Pi} = -A_{обр} = \sigma \cdot S_{\Pi}$$

Физический смысл поверхностного натяжения

- **Энергетическая трактовка**: поверхностное натяжение равно работе, затраченной на образование единицы поверхности:

$$\sigma = \frac{G_{\Pi}}{S_{\Pi}} = - \frac{A_{обр}}{S_{\Pi}} (\text{Дж/м}^2).$$

- **Силовое определение**: поверхностное натяжение — это сила, действующая на поверхности по касательной к ней и стремящаяся сократить ее площадь до min (Н/м).

$$\text{При } 298 \text{ К } \sigma_{\text{воды}} = 71,96 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2 = 71,96 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м.}$$
$$\text{Дж/м}^2 = \text{Н} \cdot \text{м} / \text{м}^2 = \text{Н/м.}$$



Благодаря поверхностному натяжению капля жидкости в свободном падении принимает сферическую форму.

Факторы, влияющие на поверхностное натяжение

1) Температура

С увеличением температуры σ уменьшается.
Температура, при которой поверхностное натяжение обращается в ноль называется критической температурой.



П.А. Ребиндер
1898 – 1972

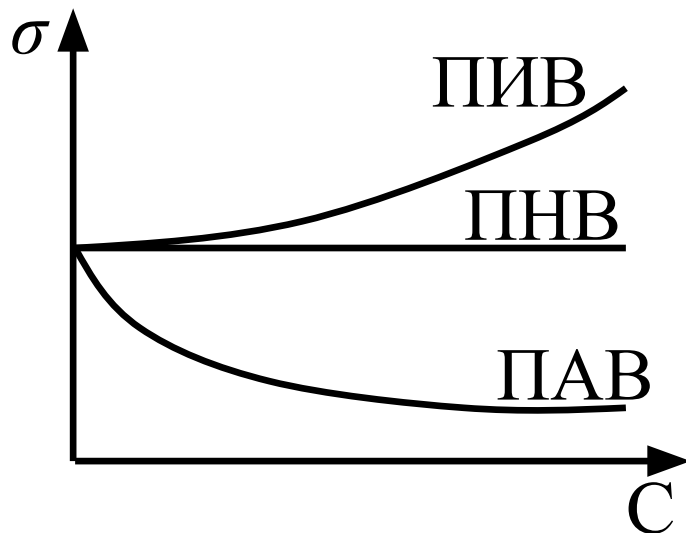
2) Природа фазообразующих веществ

Правило Ребиндера: чем больше разность полярностей ($\Delta\Pi$) фаз, тем сильнее поверхностное натяжение на границе их раздела.

3) Природа и концентрация растворенных веществ

По влиянию на поверхностное натяжение какой-то определенной жидкости все вещества подразделяются на 3 группы:

- ПАВ, поверхностно активные – снижают σ до образования монослоя,
- ПНВ, поверхностно неактивные – не влияют на σ ,
- ПИВ, поверхностно инактивные – повышают σ .

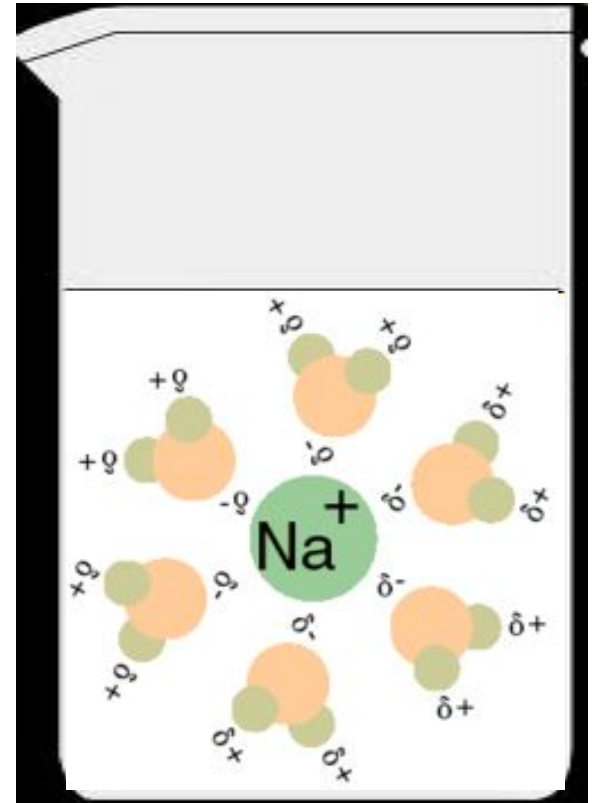


Изотерма поверхностного натяжения

ПИВ являются неорганические вещества (электролиты).

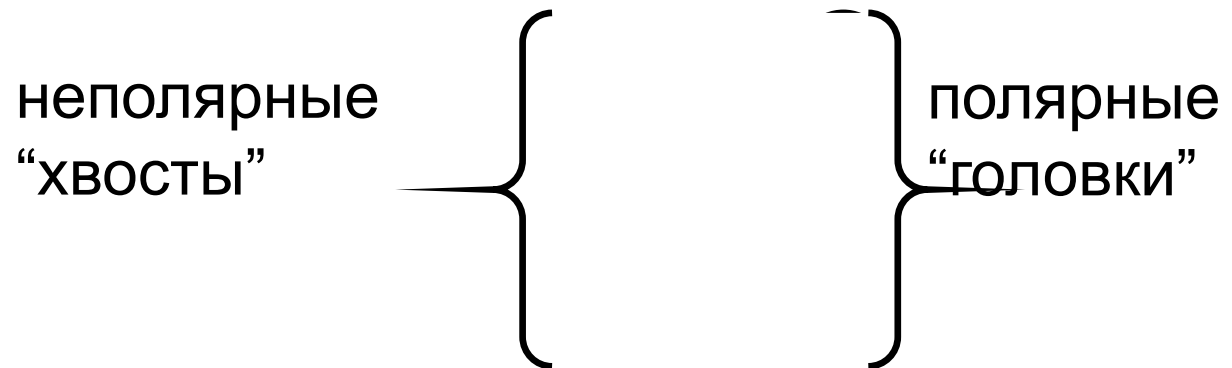
Ионы хорошо гидратируются (взаимодействуют с молекулами воды), поэтому они интенсивно втягиваются в глубину раствора и усиливают полярные свойства системы.

В результате возрастает $\Delta\Pi$ для соседних фаз, что, по правилу Ребиндера, приводит к увеличению σ .



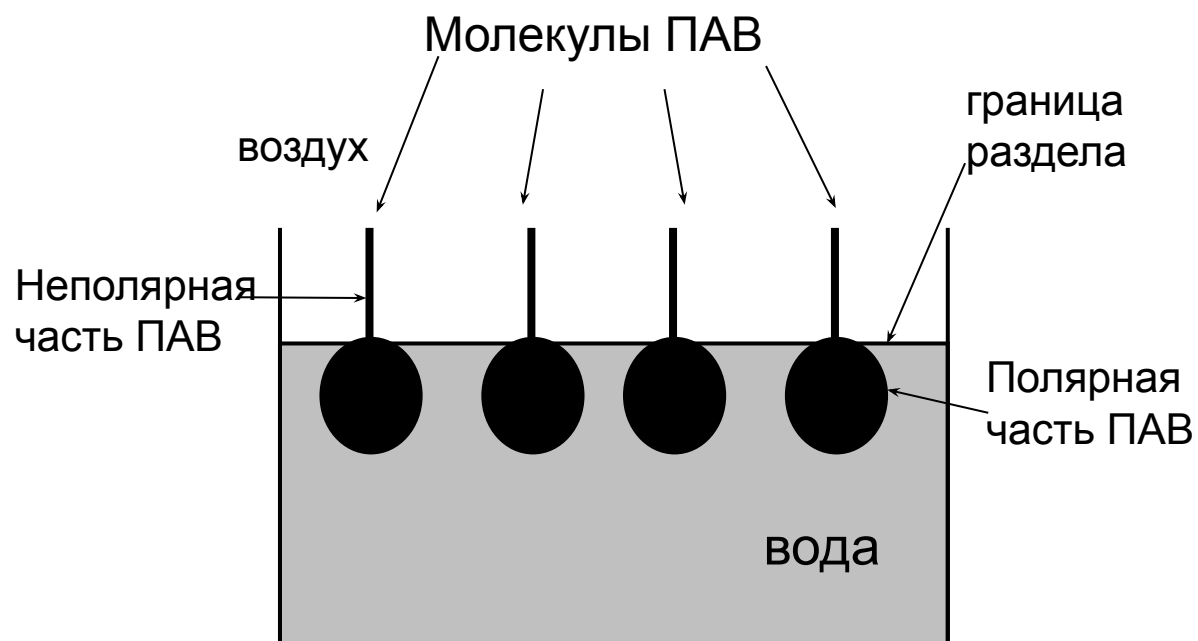
Строение молекул ПАВ

- ПАВ являются **органические вещества дифильного строения**, т.е. их молекулы содержат *полярную (гидрофильную)* и *неполярную (гидрофобную)* части.
- неполярные части обычно имеют чисто углеводородную структуру
- полярные содержат электрофильные атомы (O, N, S, P и т. д.) – вплоть до образования ими ионов (-COOH, -OH, -NH₂, -NO₂, -CHO, -SO₂OH и т.д.).



Молекулы ПАВ самопроизвольно ориентируются на поверхности раздела фаз.

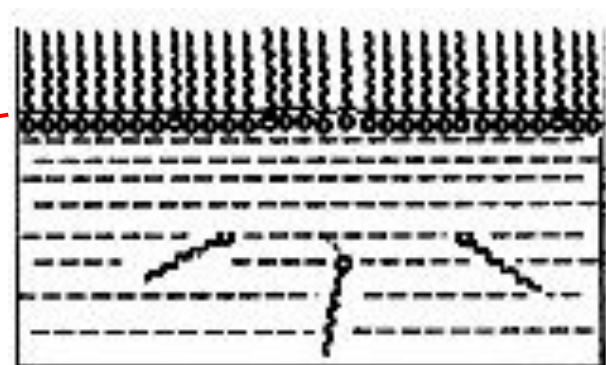
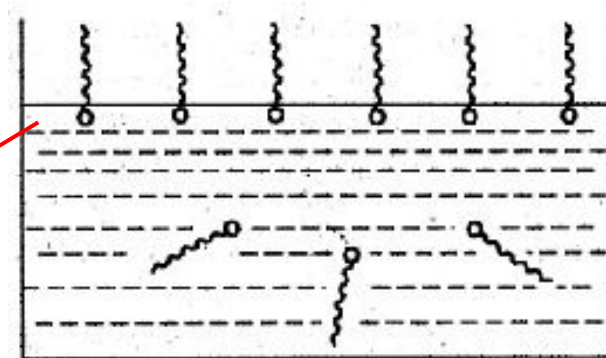
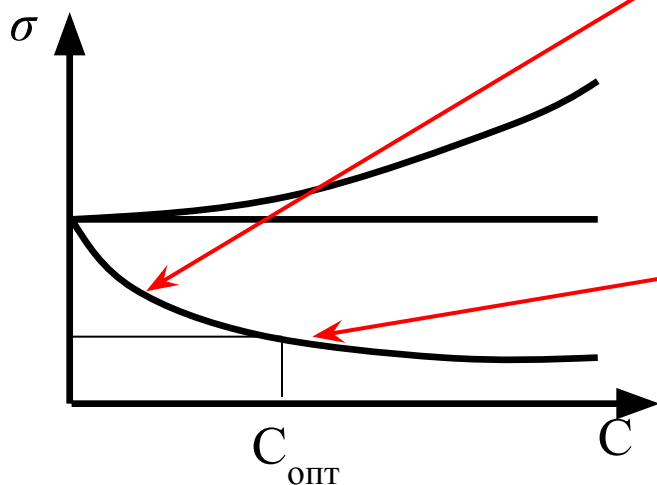
Ориентация молекулы ПАВ на поверхности воды



Ирвинг Ленгмюр
1881 – 1957

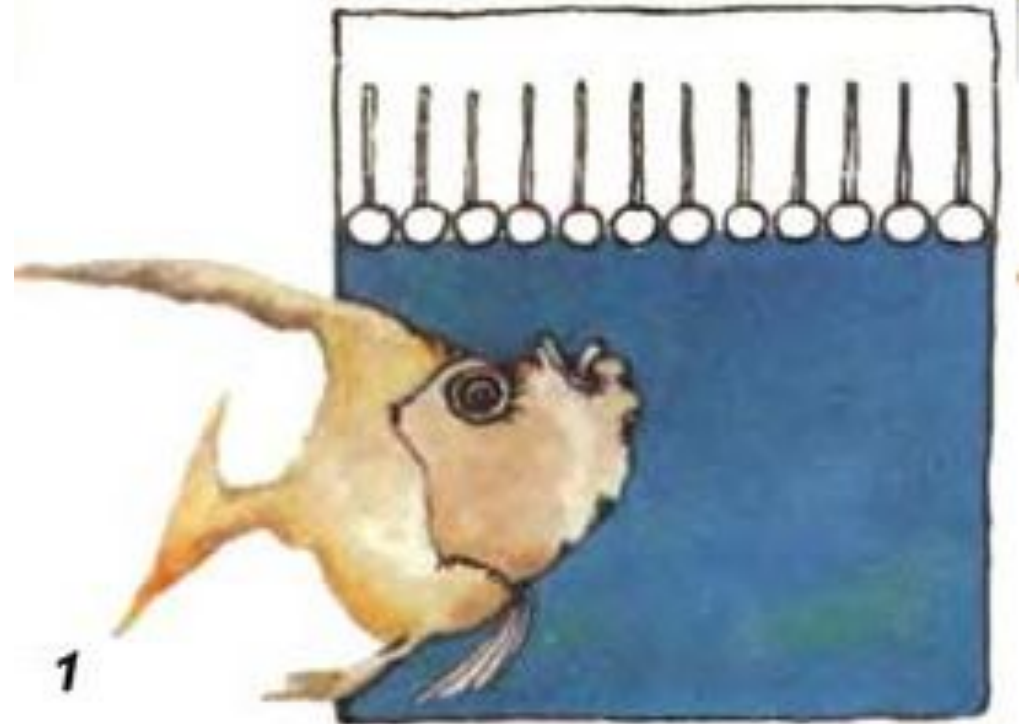
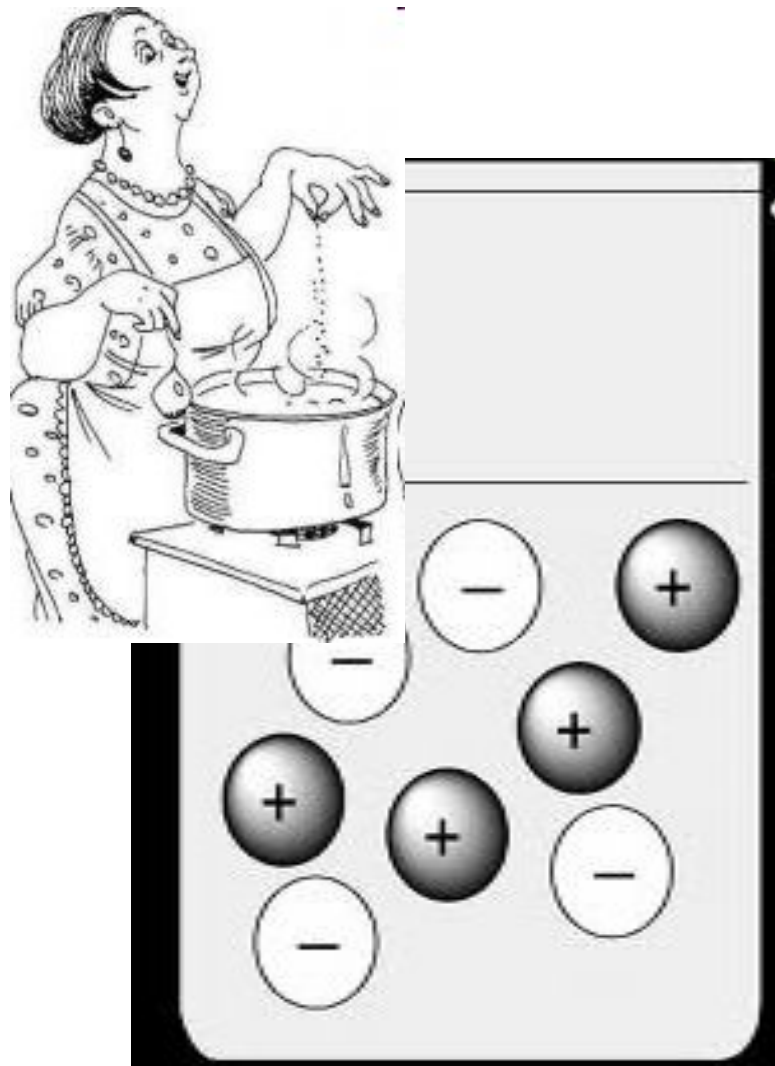
Нобелевская премия
по химии - 1932

В результате уменьшается ΔP для соседних фаз, что, по правилу Ребиндера, приводит к снижению σ .



После образования монослоя

(частокол Ленгмюра), т.е. при достижении $C_{\text{опт}}$, σ не изменяется.



Поверхностная активность

- Количественной мерой способности ПАВ понижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз служит поверхностная активность (g):

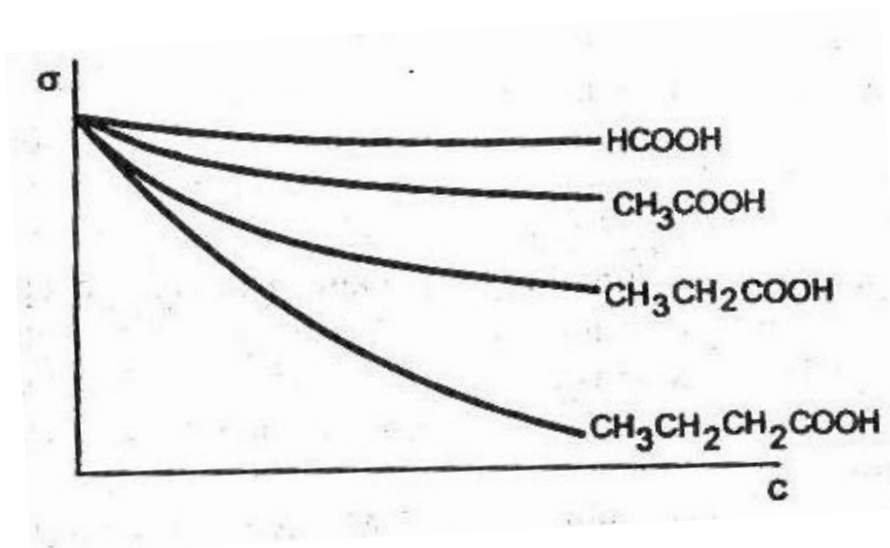
$$g = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}, \text{ (Дж} \cdot \text{м/моль)}$$

- g – понижение поверхностного натяжения раствора при изменении концентрации ПАВ на единицу.
- **Поверхностная активность зависит** от хим. структуры веществ: природы полярной и строения неполярной частей молекулы.



Правило Дюкло – Траубе: в рядах предельных жирных кислот и спиртов при удлинении цепи на одну CH_2 – группу поверхностная активность гомолога в водном растворе увеличивается в 3 – 3,5 раза.

Пьер Эмиль Дюкло
1840 – 1904

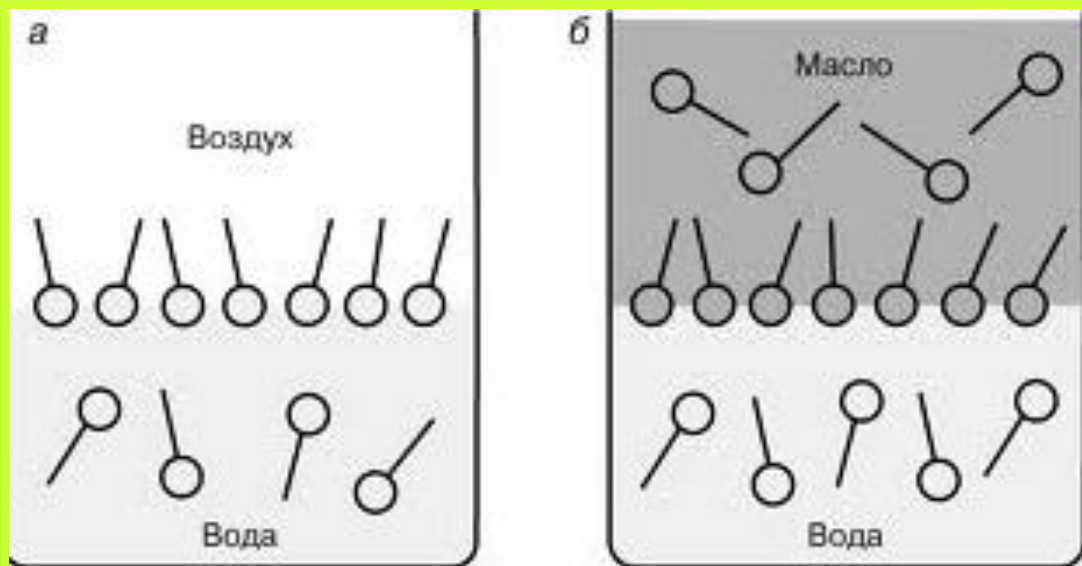


Исидор Траубе
1860 – 1943



Адсорбция на подвижных границах (жидкость – газ; жидкость – жидкость)

Самопроизвольное изменение концентрации вещества на поверхности раздела фаз называется **адсорбцией**.

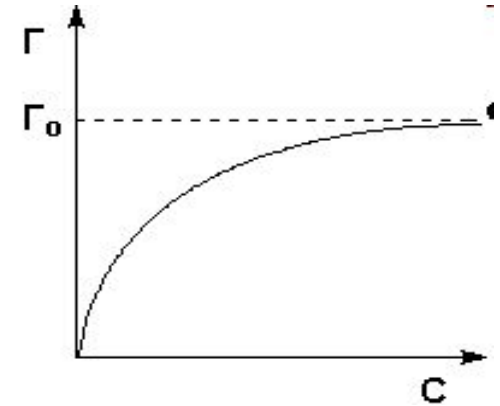
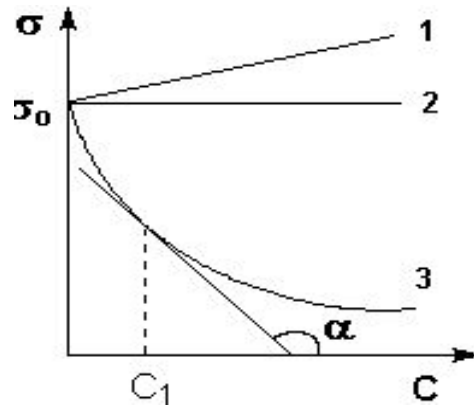


Величину адсорбции в растворах можно определить по изменению σ . Адсорбция растворенных веществ на поверхности жидких адсорбентов описывается уравнением Гиббса.

Изотерма адсорбции Гиббса

- Уравнение, описывающее зависимость между адсорбцией и концентрацией вещества называется **изотермой адсорбции**.

$$g = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = \operatorname{tg}\alpha$$



Уравнение адсорбции Гиббса:

отражает зависимость между $C_{\text{в-ва}}$ на единице S раздела фаз и $C_{\text{в-ва}}$ в объеме раствора

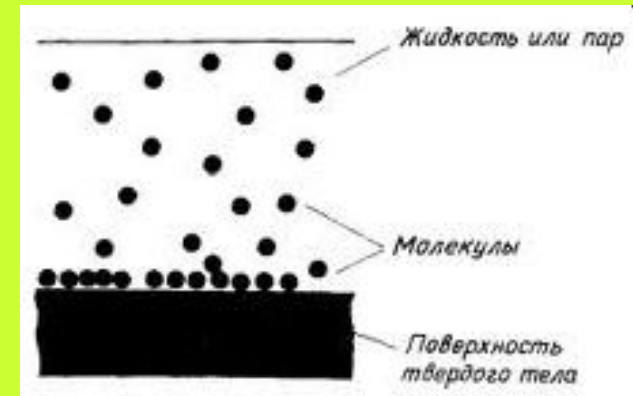
$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = \frac{C}{RT} \cdot g$$

Для ПАВ: $\sigma < 0$; $g > 0$; $\Gamma > 0$ – адсорбция положительна.

Для ПИВ: $\sigma > 0$; $g < 0$; $\Gamma < 0$ – адсорбция отрицательна.

Адсорбция на неподвижных границах

(твердое тело – газ; твердое тело – раствор)

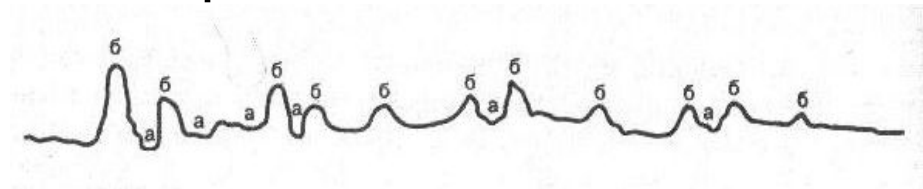


Причиной адсорбции на твердых телах является нескомпенсированность силовых полей молекул, в зонах деформации (активных центрах).

Адсорбцию, проходящую на них, разделяют на физическую и химическую (хемосорбция).

Физическая адсорбция (ФАд) возникает за счет вандер-ваальсовых взаимодействий и происходит на активных центрах (во впадинах поверхности).

Химическая адсорбция (хемосорбция) (ХАд) осуществляется путем химического взаимодействия молекул адсорбента и адсорбата и приходится на выступы рельефа поверхности.



Активные центры физической (а) и химической (б) адсорбции

Различия:

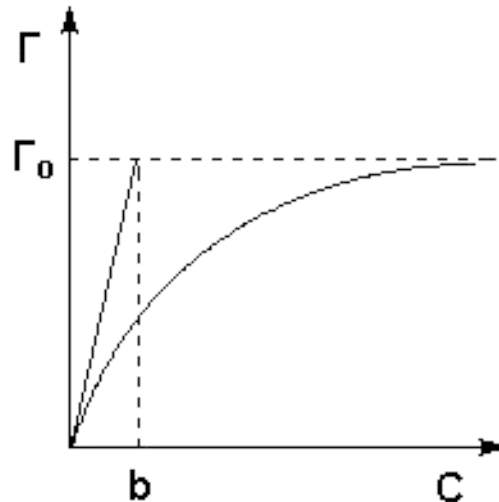
1. **ФАд** – обратима, а **ХАд** – необратима;
2. **ХАд** локализована, т.е. молекулы адсорбата не могут перемещаться по поверхности адсорбента.
3. С увеличением t величина **ФАд** уменьшается, а **ХАд** увеличивается.

- Твердое тело, на котором происходит адсорбция, называют *адсорбентом*;
- Адсорбированное вещество, находящееся на поверхности или в объеме пор адсорбента называют *адсорбатом*;
- Вещество, способное адсорбироваться, но еще не адсорбированное называют *адсорбтивом*.
- Процесс поглощения веществ поверхностным слоем часто дополняется поглощением адсорбтива всем объемом твердого тела – *абсорбцией*, суммарный процесс (адсорбция + абсорбция) называют *сорбцией*.
- Сорбция – обратимый процесс (десорбция).

Количественно адсорбция (Γ) на подвижной и неподвижной (a) границах раздела описывается **уравнением Ленгмюра**.

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{C + b} \qquad a = a_{\infty} \cdot \frac{C}{C + b}$$

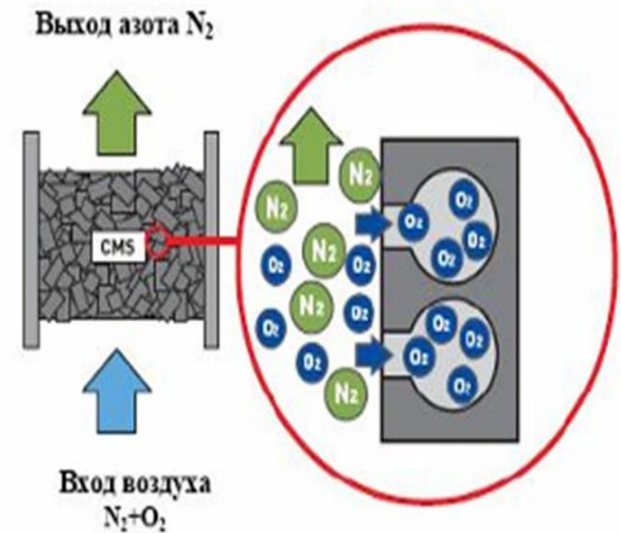
где Γ_{∞} (a_{∞}) – предельная величина адсорбции (предельная концентрация вещества на 1 см² поверхности жидкости и грамм твердого тела соответственно: моль/см²; моль/г); b – постоянная величина, равная отношению констант скоростей десорбции и адсорбции.



Константу b можно определить графически, проведя касательную к изотерме адсорбции в точке $C = 0$.

Адсорбция газов на твердой поверхности

- Зависит от:
- 1) природы поверхности: *неполярные (гидрофобные) – сажа, актив. уголь, тальк; полярные (гидрофильные) – силикагель, алюмогель, глины, цеолиты.*
- 2) площади поверхности. *Адсорбент тем эффективнее, чем больше измельчение и пористость.*
- 3) природы поглощаемого газа или пара. *Лучше адсорбируется тот компонент, который легче сжижается.*
- 3) сродства. *Полярные вещества лучше адсорбируются на полярных адсорбентах.*
- 4) температуры. *С повышением t адсорбция газов уменьшается.*



Молекулярная адсорбция на границе твердое тело – раствор

- Отличие от адсорбции газов заключается в конкуренции между растворителем и растворенным веществом за адсорбционные центры на твердой поверхности адсорбента.
- Зависит от:
 - 1) природы адсорбента. *Полярные адсорбенты поглощают полярные вещества.*
 - 2) природы растворителя. *Чем хуже растворитель смачивает поверхность и чем хуже растворяет вещество, тем лучше адсорбция растворенного вещества.*
 - 3) концентрации раствора. *Описывается уравнением Ленгмюра.*
 - 4) температуры. *При повышении t адсорбция веществ из растворов уменьшается.*

- 5) природы поглощаемого вещества (адсорбата):
- а) Правило Шилова: *чем больше растворимость вещества в растворителе, тем хуже оно адсорбируется на адсорбенте.*
- б) Правило Ребиндера: *на поверхности раздела фаз лучше адсорбируются те вещества, при адсорбции которых происходит выравнивание соприкасающихся фаз, причем с увеличением $\Delta\Gamma$ способность к адсорбции этих веществ возрастает.*

Адсорбция ионов из растворов

в зависимости от природы адсорбента
подразделяется на

ионную адсорбцию

и

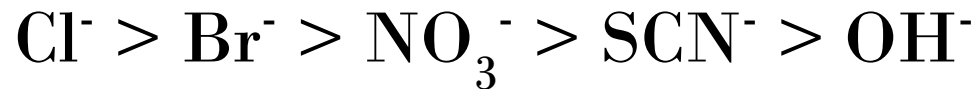
ионнообменную адсорбцию

Ионная адсорбция

- По сравнению с молекулярной адсорбцией более сложный процесс, т.к. в растворе присутствует уже 3 вида частиц: катионы, анионы растворенного вещества и растворитель.
- Особенности:
- 1) адсорбируются заряженные частицы (ионы), а не молекулы.
- 2) адсорбция происходит только на полярных адсорбентах (полярная адсорбция).
- 3) адсорбция сопровождается образованием ДЭС.
- 4) Адсорбция является избирательной.
- 5) В основе адсорбции лежат химические силы, т.е. адсорбция необратима.
- 6) Характерно явление обменной адсорбции.

- Зависит от:
- 1) природы адсорбента. *Чем более полярный адсорбент, тем лучше адсорбция ионов.*
- 2) природы иона:
- а) *чем меньше $r_{\text{иона}}$, тем больше адсорбция;*

Ионы одинакового заряда можно расположить в так называемые **лиотропные ряды** (или **ряды Гитторфа**):



 уменьшение гидратации, усиление адсорбционных свойств

- б) *чем больше $z_{\text{иона}}$, тем сильнее адсорбция*



Фридрих Адольф
Панет
1887 – 1958

Избирательная адсорбция ионов подчиняется

правилу Панета – Фаянса

*на кристаллической поверхности
адсорбируются те ионы, которые
способны достроить
кристаллическую решетку и дают
труднорастворимое соединение с
ионами, входящими в кристалл.*



Казимир Фаянс
1887 – 1975

- Например: на AgI могут адсорбироваться Ag^+ и I^- , а также изоморфные ионы: Cl^- , Br^- , CN^- , CNS^- . Обязательным является условие образования труднорастворимого соединения.

Ионообменная адсорбция

- **Ионообменная адсорбция** – это процесс, при котором твердый адсорбент обменивает свои ионы на ионы того же знака из жидкого раствора.
- Сорбенты, способные к обмену ионов, называют **ионообменниками** или **ионитами**.
- **Ионообменные смолы** – это высокомолекулярные нерастворимые соединения, способные набухать в водных растворах, поглощая значительное количество воды, и высвобождают ионы в процессе электролитической диссоциации.

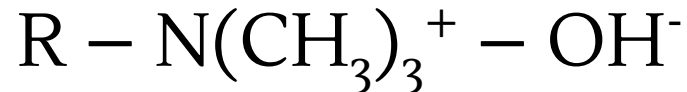


Иониты подразделяют на катиониты, анионита и амфотерные иониты

- **Катиониты** (катионообменные сорбенты) – представляют собой нерастворимые многоосновные кислоты; обменивают катионы.



- **Аниониты** (анионообменные сорбенты) представляют собой нерастворимые многоатомные основания; они обменивают анионы.



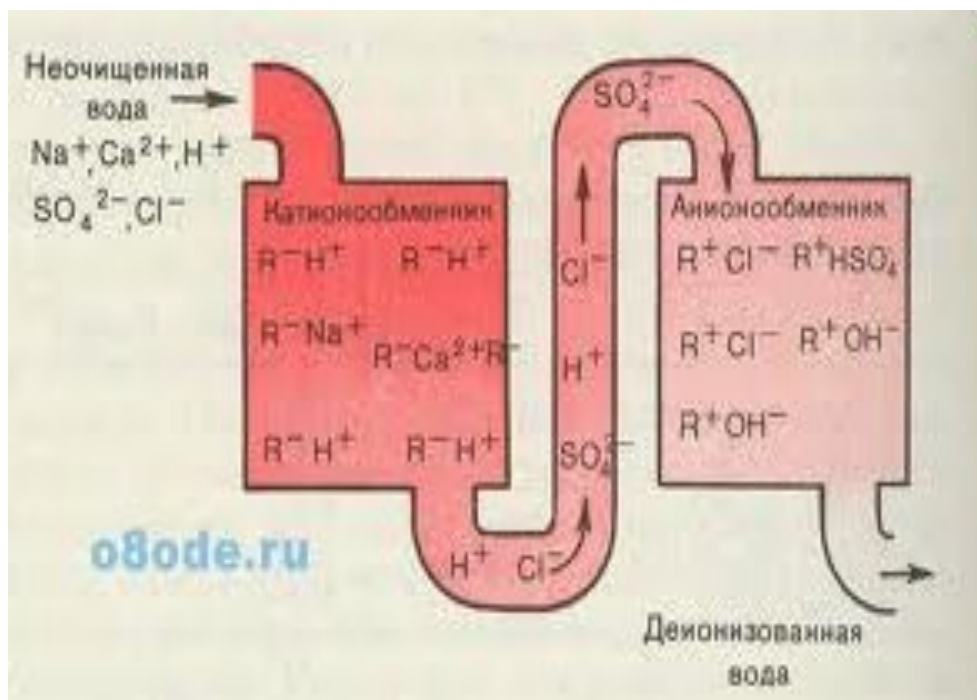
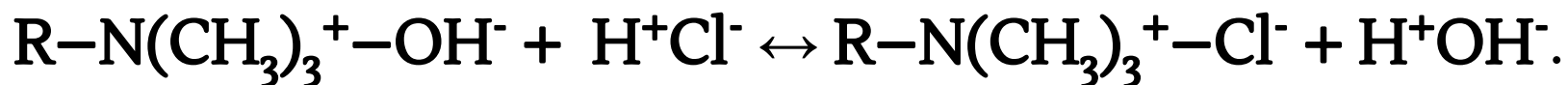
- **Амфотерные иониты** содержат и катионные и анионные обмениваемые группы.



Пример схемы ионообменного процесса на катионите :



анионите:



Адсорбционные процессы, используемые в медицине



- **Адсорбционная терапия** применяется для удаления токсинов и вредных веществ из ЖКТ (адсорбенты: $\text{Al}(\text{OH})_3$, MgO , AlPO_4 входят в состав алмагеля, фосфалюгеля и др.). Активированный уголь – адсорбент газов (при метеоризме), токсинов (при пищевых токсикоинфекциях), алкалоидов и солей тяжелых металлов (при отравлениях).

- **Гемосорбция** используется для удаления из крови крупных молекул токсических веществ, вирусов, бактерий (углеродные сорбенты, иммуносорбенты, ионообменные смолы).

