

Лекция 8

ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Самопроизвольные процессы, протекающие на границе раздела двух фаз, называются **поверхностными явлениями. Они протекают *in vivo* на развитых поверхностях раздела и играют важную роль в **дыхании, пищеварении и экскреции**.**

Поверхность кожи – 1,5 м²,

эритроцитов – 3000 м²

альвеол – 1000 м²

План

**8.1 Поверхностная энергия и
поверхностное натяжение.**

**8.2 Адсорбция ПАВ на границе
жидкость-газ.**

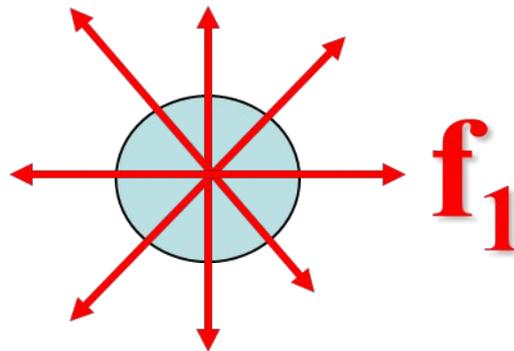
**8.3 Адсорбция на твердых
адсорбентах.**

8.1 Свободную поверхностную энергию G_s накапливают молекулы поверхностного слоя, что связано с различным энергетическим состоянием молекул вещества в межфазном поверхностном слое и в глубине фазы. Рассмотрим состояние молекул в системе: вода – водяной пар.

На молекулу воды, находящуюся в глубине жидкой фазы, действуют силы межмолекулярного взаимодействия (f_1), причем **их равнодействующая равна нулю вследствие симметрии силового поля.**

пар

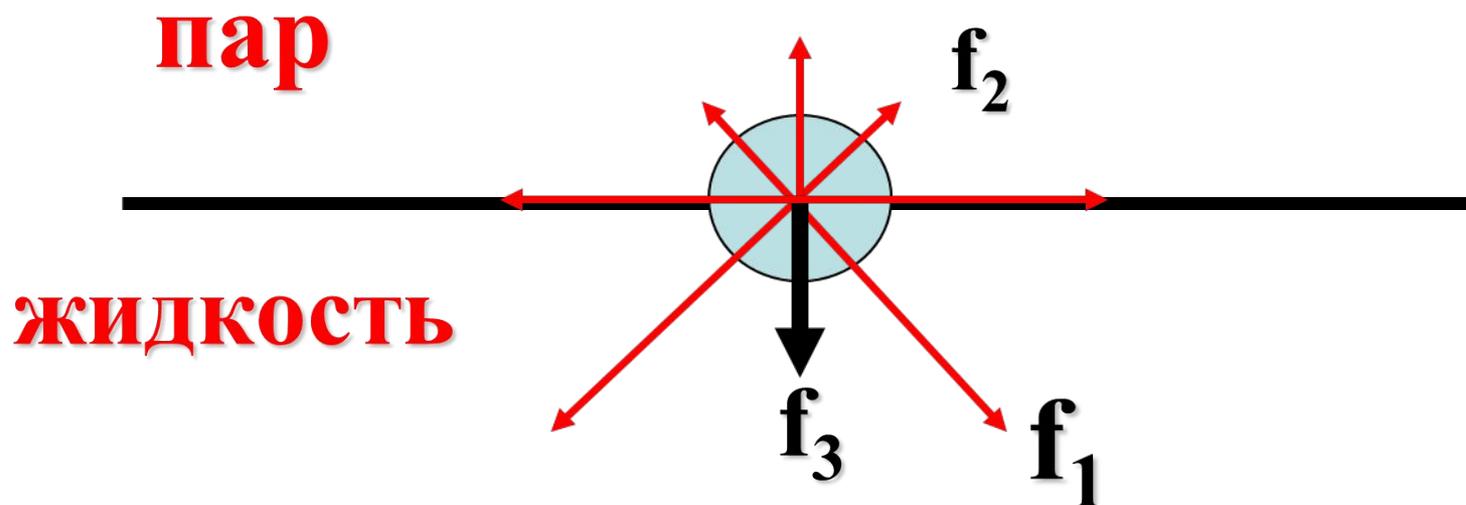
жидкость



$$\Sigma f_1 = 0$$

Молекула на границе раздела фаз в большей степени испытывает действие межмолекулярных сил со стороны жидкой фазы (f_1), чем со стороны газообразной (f_2).

**Результирующий вектор силы (f_3)
направлен внутрь жидкости.**



Сила f_3 создает внутреннее (межмолекулярное) давление жидкости, которое для воды составляет 14 000 атм/см². Межмолекулярное давление — это причина того, что жидкости практически несжимаемы.

Вследствие нескомпенсированности сил межмолекулярного взаимодействия, поверхностный слой имеет избыточную свободную энергию G_s (по сравнению с объемом жидкости):

$$G_s = \sigma \times S$$

**где S – площадь поверхности раздела фаз,
 м^2**

σ – коэффициент пропорциональности, называемый **поверхностным натяжением.**

$$\sigma = \frac{G_s}{S}, \quad \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н}}{\text{м}}$$

Поверхностное натяжение

– это поверхностная энергия
 единицы площади
 поверхности раздела фаз.

**Поверхностное
натяжение – важная
характеристика
жидкостей, зависящая
а) от температуры,
б) от полярности
среды.**

**С увеличением температуры
поверхностное натяжение жидкостей
уменьшается, т.к. разрывается часть
связей межмолекулярного
взаимодействия.**

**С увеличением полярности жидкости,
ее поверхностное натяжение растет, т.
к. возрастают силы
межмолекулярного взаимодействия.**

Поверхностное натяжение жидкостей при 298 К

Жидкость	ε	$\sigma \times 10^3$ н/м
H_2SO_4 (безводная)	101	476
H_2O	78,5	72,7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	24,3	22,3
C_6H_{14}	1,89	18,4

**Поверхностное натяжение –
важная характеристика
биологических жидкостей.**

**В норме σ крови равно $45,4 \times 10^{-3}$
н/м. Изменения σ крови
свидетельствует о наличии
онкологических заболеваний,
анафилактическом шоке и других
заболеваниях.**

Согласно второму
закону

термодинамики

$$G_s \rightarrow \min.$$

Это стремление
реализуется

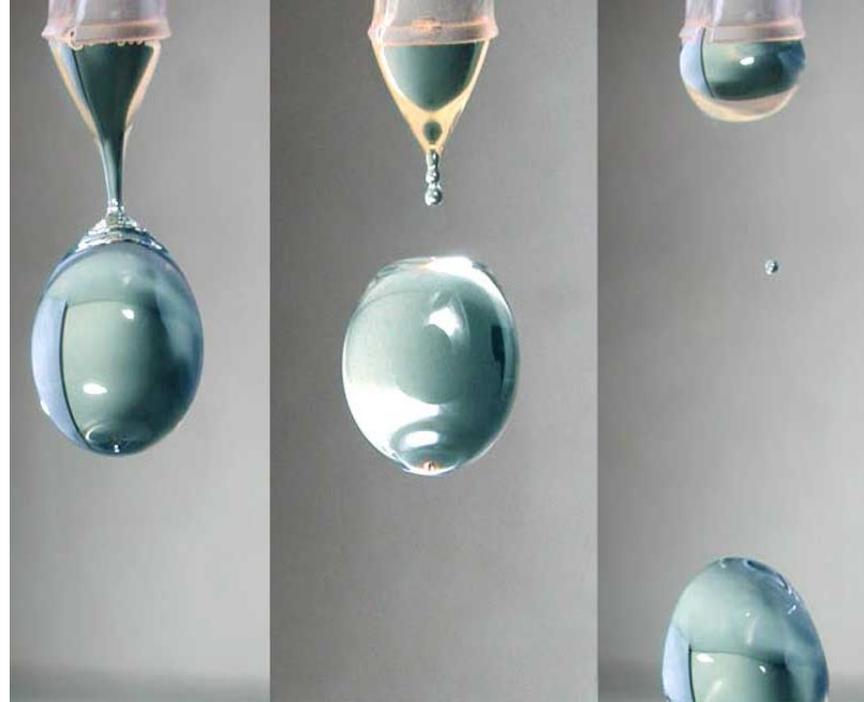
за счет **уменьшения площади**

поверхности раздела двух фаз:

жидкости принимают форму шара, а

маленькие капли сливаются в

большие.



8.2. Адсорбцией

называется

концентрирование какого-

либо вещества в

поверхностном слое в

результате самопроизвольного

перехода его из объема фазы.

Молекулы газа



**Активирован-
ный уголь**

**Участниками сорбционного
процесса являются
адсорбент – вещество, на
поверхности которого идет
адсорбция, и адсорбат –
вещество, которое
концентрируется на
поверхности адсорбента.**

Адсорбция (Γ) выражается в
г/м² или моль/м² :

$$\Gamma = \frac{m}{S} \quad \Gamma = \frac{\nu}{S}$$

m – масса адсорбата, г

ν – количество адсорбата, моль

S – площадь поверхности адсорбента, м²

**В зависимости от
природы сил,
действующих между
адсорбентом и
адсорбатом, различают
физическую и
химическую адсорбцию.**

Физическая адсорбция

обусловлена

межмолекулярным

взаимодействием адсорбата

и адсорбента. Энергия

такого взаимодействия

составляет всего 4-40

кДж/моль.

Для физической адсорбции

характерны:

- **обратимость**: одновременно с адсорбцией протекает десорбция,
- **неспецифичность**: она подчиняется правилу «подобное растворяется в подобном»,
- **экзотермичность** ($\Delta_{\text{адс}} H < 0$)

Химическая адсорбция

(хемосорбция) протекает тогда,

когда между адсорбентом и

адсорбатом образуются

ковалентные связи. Энергия связи

при хемосорбции составляет

40-400 кДж/моль, что делает ее

практически необратимой,

специфичной и локализованной.

Адсорбция – частный случай сорбции.

Сорбция

**Адсорбция –
поглощение
вещества
поверхностью
другого вещества**



адсорбция

**Абсорбция –
поглощение
вещества всем
объемом другого
вещества**



абсорбция

**Особый интерес представляет адсорбция
поверхностно-активных веществ на границе
ЖИДКОСТЬ-ГАЗ.**

σ , Н/М

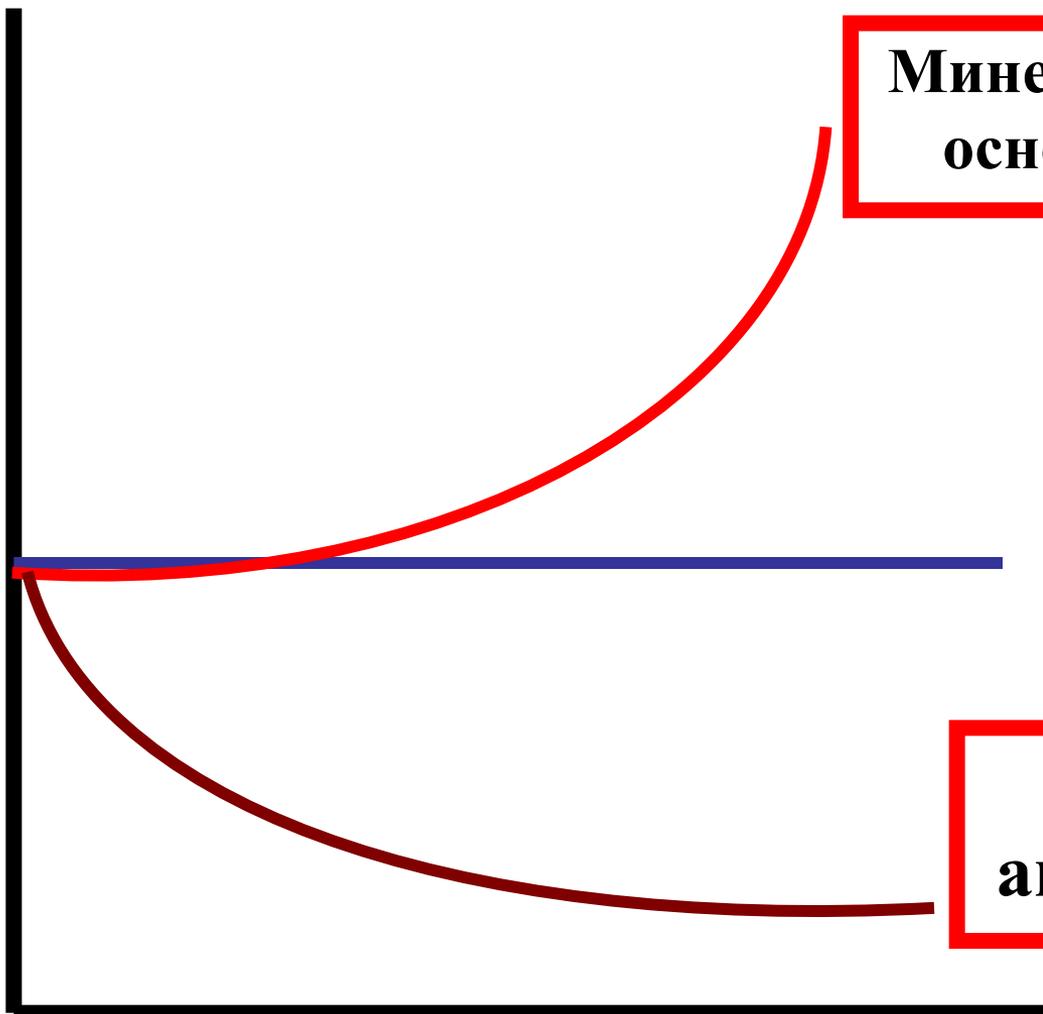
H₂O

**Минеральные кислоты,
основания и их соли**

Сахара

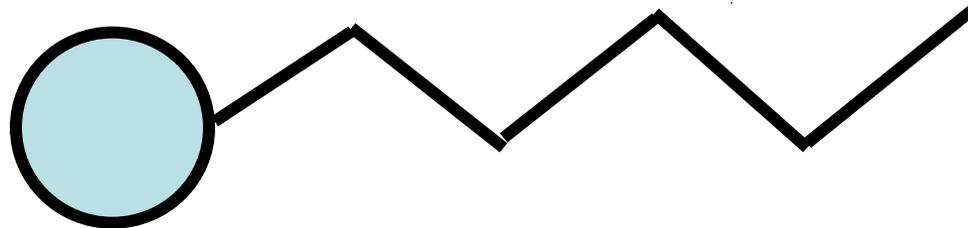
**Поверхностно-
активные вещества**

Концентрация



Поверхностно-активными (ПАВ)
называются вещества, уменьшающие
поверхностное натяжение жидкостей.

Их молекулы амфифильны и
асимметричны; они состоят из
неполярного гидрофобного радикала
и полярной гидрофильной группы



Классификация ПАВ

ПАВ



Электролиты (ионогенные)

1) катионоактивные:

соли и гидроксиды
алкиламмония



2) анионоактивные:

соли карбоновых кислот



соли сульфокислот



Неэлектролиты (неионогенные)

Карбоновые кислоты R-COOH ,

Сульфокислоты $\text{R-SO}_3\text{H}$,

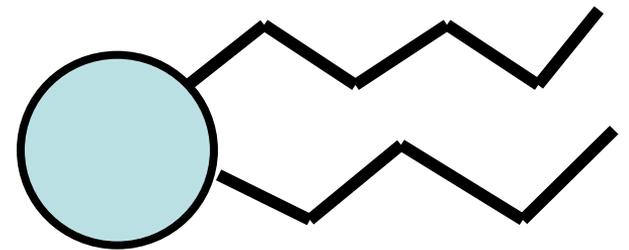
Спирты R-OH ,

Тиолы R-SH ,

Амины R-NH_2

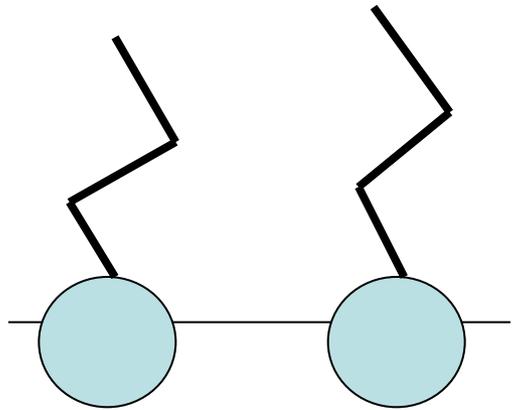
**Поверхностно-активными
являются многие
биоактивные соединения:**

- **Жиры,**
- **Фосфолипиды**
- **Желчные кислоты**

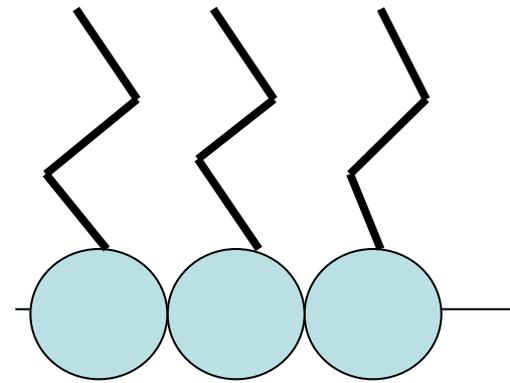


В соответствии с правилом «Подобное стремится к подобному», гидрофобные радикалы направлены в неполярную фазу (воздух), а гидрофильные группы – в полярную (вода). В результате ПАВы концентрируются на границе раздела двух фаз.

Адсорбция ПАВ на границе жидкость-газ



**Ненасыщен-
ный слой**

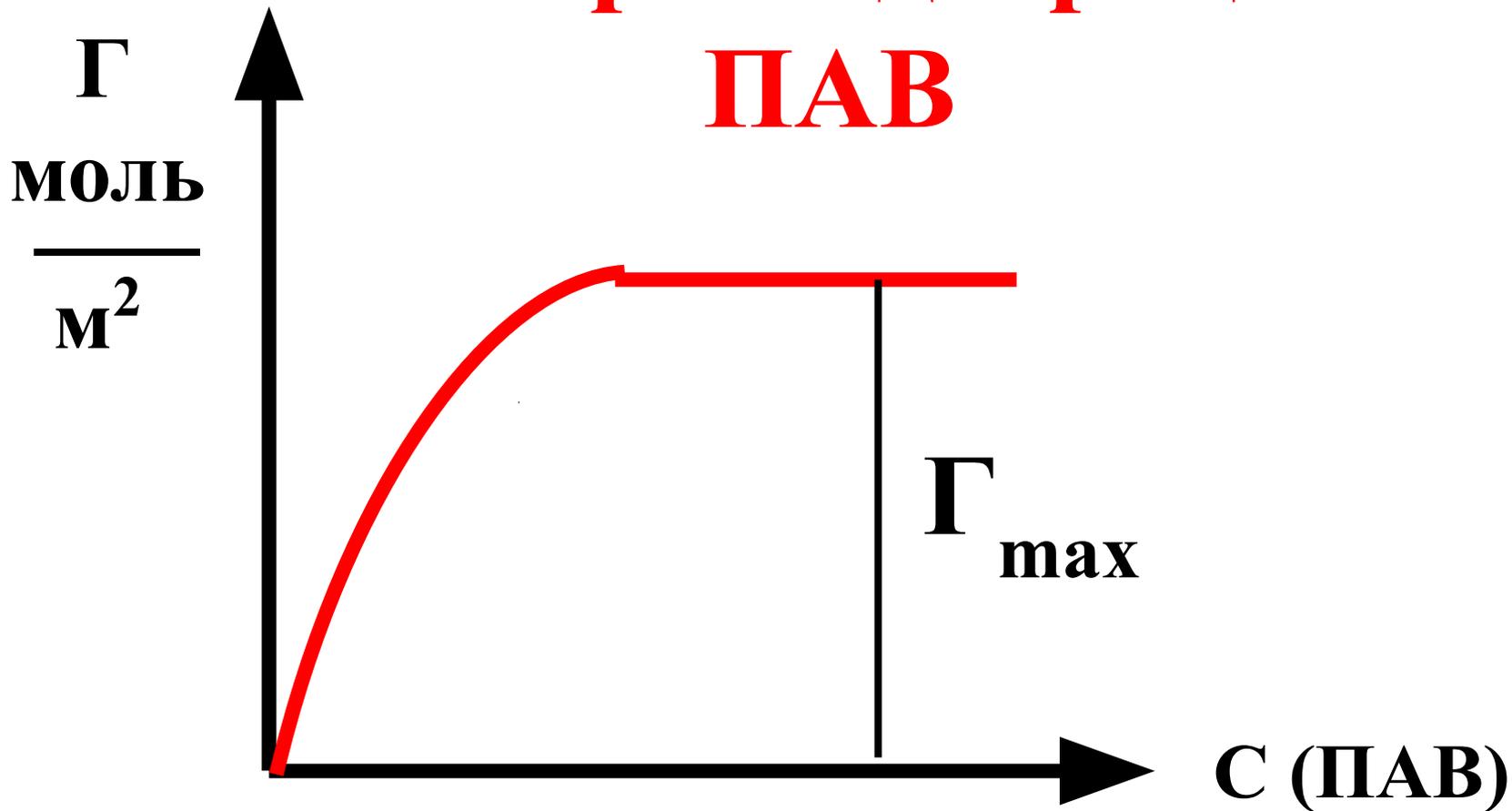


**Насыщен-
ный слой**

«частокол Ленгмюра»

**Поскольку молекулы
ПАВ менее полярны, чем
молекулы воды, силы
поверхностного
натяжения в
поверхностном слое
уменьшаются.**

Изотерма адсорбции ПАВ



Γ_{max} – **максимальная адсорбция,**
соответствующая насыщенному
МОНОСЛОЮ

Зная Γ_{\max} можно рассчитать

а) длину молекулы ПАВ (ℓ)

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

ρ – плотность ПАВ, M - молярная масса ПАВ

б) площадь, занимаемую молекулой
ПАВ на границе раздела фаз (s):

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

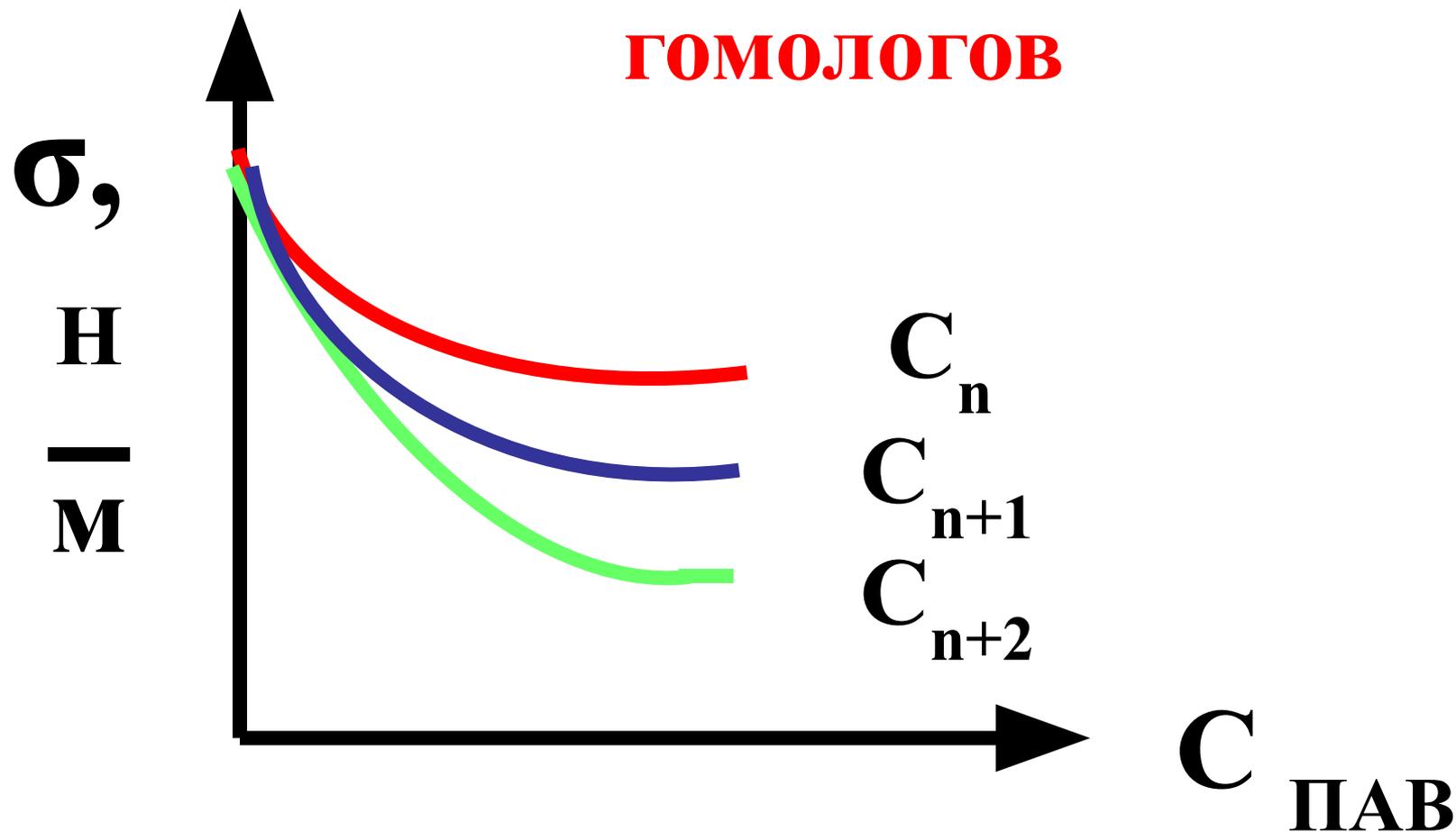
**Важнейшей характеристикой
ПАВ является их
поверхностная активность (g):**

$$g = - \frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$$

**где $\Delta\sigma$ – уменьшение
поверхностного натяжения жидкости
при увеличении концентрации ПАВ
на ΔC .**

**Для членов одного
гомологического ряда (спиртов,
аминов или карбоновых кислот)
выполняется **правило Дюкло-
Траубе** (1888): с увеличением
длины гидрофобного радикала на
группу **-CH₂-** поверхностная
активность ПАВ возрастает в 3-3,5
раза при одинаковой молярной
концентрации.**

Семейство изотерм поверхностного натяжения гомологов



**Зависимость адсорбции ПАВ от их
концентрации в растворе
описывается уравнением Гиббса
(1878):**

$$\Gamma = - \frac{d\sigma}{dc} \times \frac{C_{\text{ПАВ}}}{RT}$$

**Влияние концентрации ПАВ на
поверхностное натяжение растворов
описывается уравнением**

Шишковского (1909):

$$\sigma = \sigma_0 - a \ln (1 + b \times c_{\text{ПАВ}})$$

где **a** и **b** – параметры уравнения
(табл.),

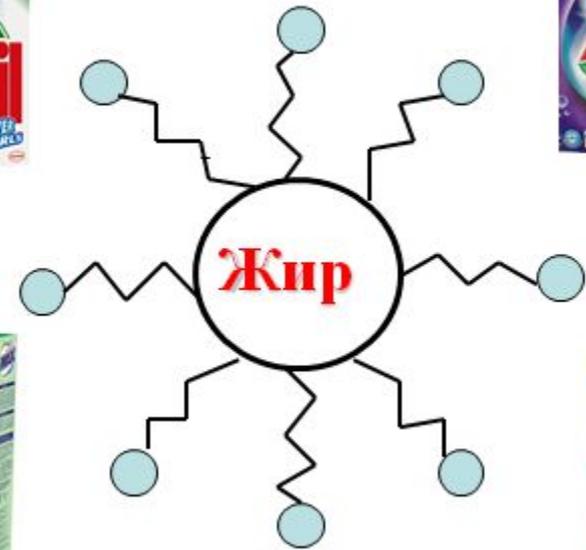
σ – поверхностное натяжение
раствора, **σ_0** -поверхностное
натяжение растворителя

**Для расчета адсорбции
ПАВ используется
объединенное уравнение
Гиббса-Шишковского:**

$$\Gamma = \frac{a}{RT} \times \frac{b \times c}{1 + b \times c}$$

Применение ПАВ

1) Как моющие средства: молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности жирного пятна, образуя гидрофильную систему, хорошо растворимую в воде.

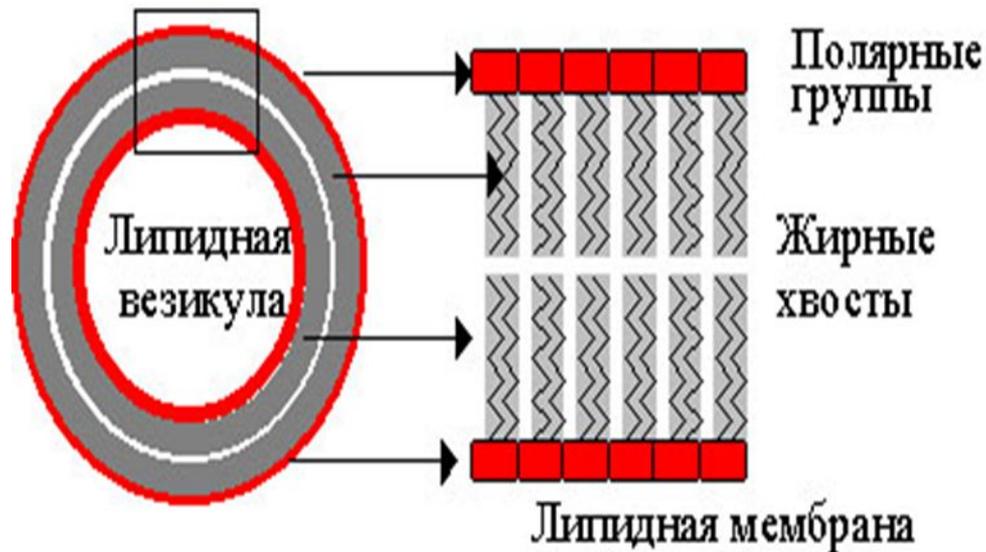


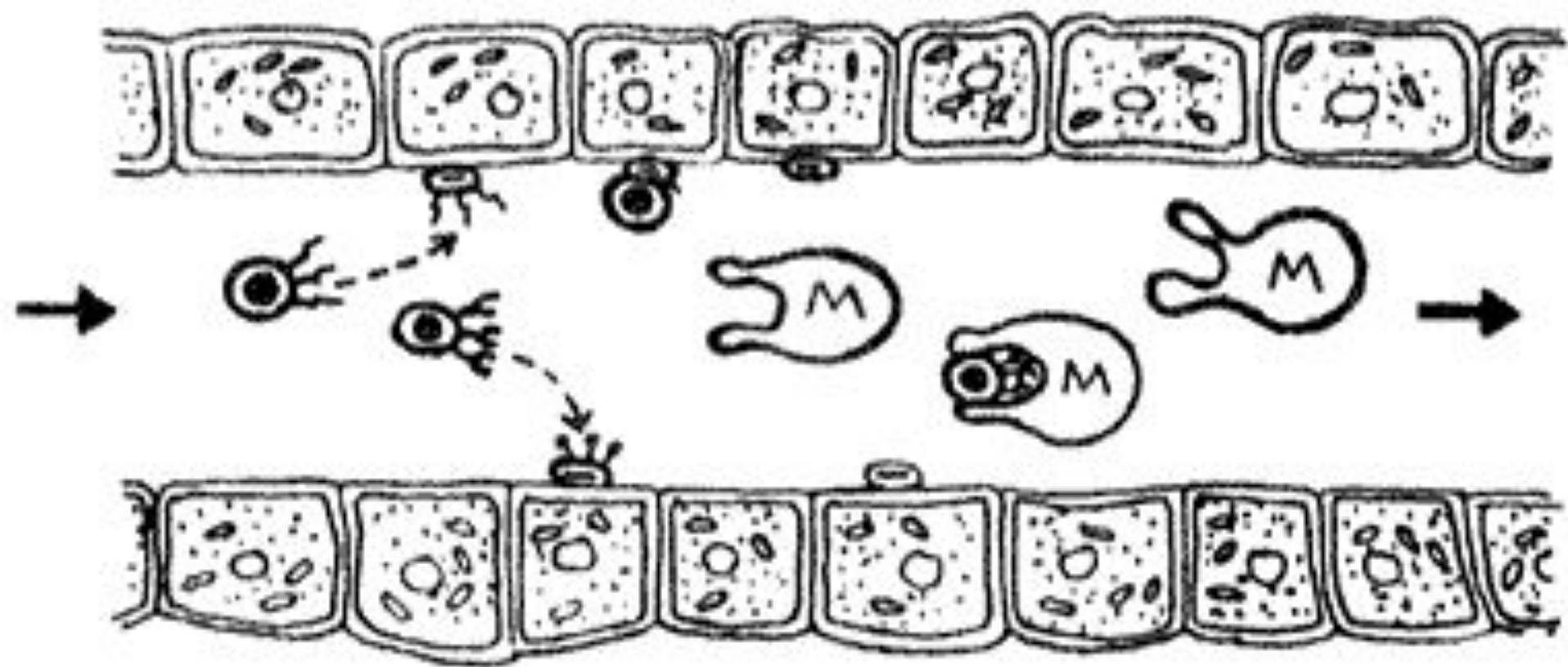
2) Как антисептики в хирургии:

антимикробная активность
ионогенных ПАВ значительно
выше (до 300 раз) активности
традиционно используемого
фенола.

3) Для производства липосом.

Липосома (греч. «липос» - жир, «сома» - тело) – это надмолекулярная структура, состоящая из бислоя фосфолипидов.





**Липосомы применяются для
направленной доставки
лекарственного препарата к
пораженным органам и тканям.**

8.3 Твердые адсорбенты –

это природные или синтетические вещества с развитой внутренней или наружной поверхностью, на которой происходит адсорбция из жидкой или газообразной фазы.

Важнейшей характеристикой твердых адсорбентов

является их **активная**

**(удельная) поверхность (S_a),
выражаемая в $\text{м}^2/\text{кг}$ или $\text{м}^2/\text{г}$.**

$$S_a \text{ (активированный уголь)} = \\ = 1 \times 10^3 \text{ м}^2/\text{г}$$

$$S_a \text{ (силикагель)} = 465 \text{ м}^2/\text{г}$$

Классификация твердых адсорбентов

1) **Углеродные сорбенты**
(активированный
уголь);



2) **алюмосиликаты** –
алюминиевые соли
поликремневых кислот;

Например, каолин
(белая глина)



3) **цеолиты** –

**алюмосиликаты с
высоким содержанием
натрия и кальция;**



4) **силикагели** –

**обезвоженный гель
поликремневой кислоты
(SiO₂)_n;**



5) **оксиды и гидроксиды**

некоторых металлов:

Al₂O₃, Al(OH)₃, Fe₂O₃,

Fe(OH)₃



6. Пищевые волокна -



**целлюлоза, пектин и
лигнин, являющиеся
важным компонентом
питания человека.**

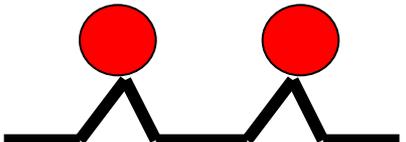
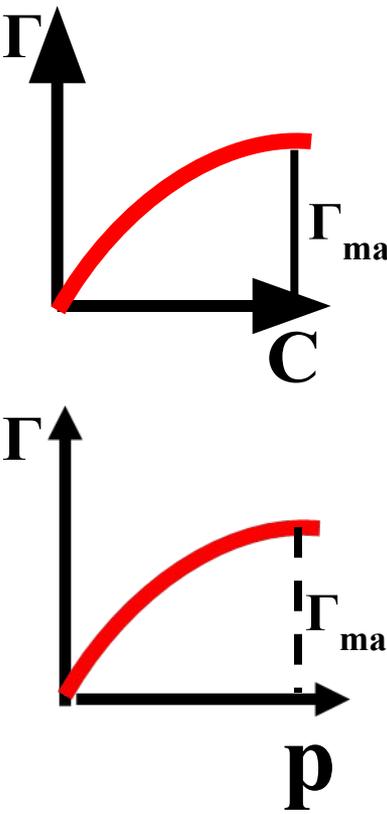
Виды адсорбции на твёрдых адсорбентах

- 1. Молекулярная адсорбция**
- 2. Избирательная адсорбция
электролитов из их
растворов**
- 3. Ионнообменная адсорбция
из растворов**

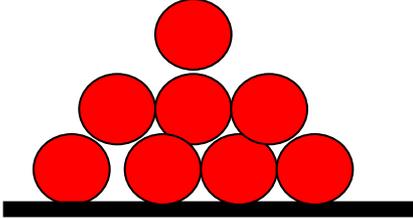
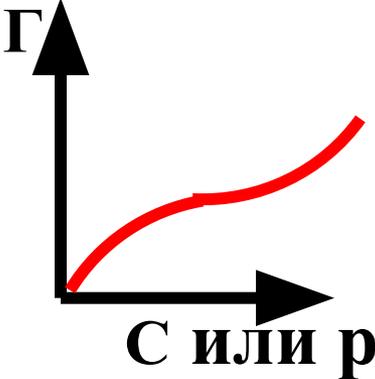
Молекулярной

называют адсорбцию
неэлектролитов и слабых
электролитов из жидкой
или газообразной фазы
твердыми адсорбентами.

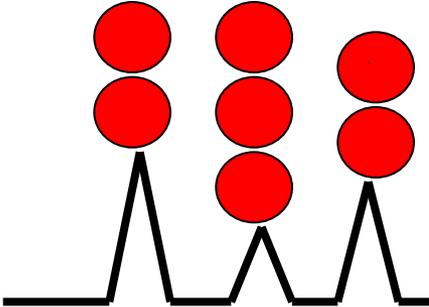
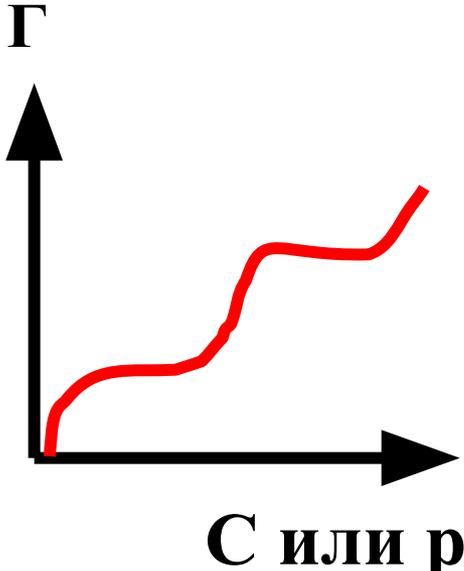
Некоторые теории молекулярной адсорбции

Название теории	Физическая модель	Изотерма адсорбции	Уравнение изотермы
<p>Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра (1915)</p>	 <p>Неровности являются активными центрами поверхности. Один центр адсорбирует одну молекулу адсорбата.</p>		$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{K \times c}{1 + K \times c}$ $\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{K \times p}{1 + K \times p}$

Некоторые теории молекулярной адсорбции

Название теории	Физическая модель	Изотерма адсорбции	Уравнение изотермы
Теория полимолекулярной адсорбции Поляни (1915)	 <p>Поверхность однородна; ее силовое поле притягивает несколько слоев адсорбата</p>		—

Некоторые теории молекулярной адсорбции

Название теории	Физическая модель	Изотерма адсорбции	Уравнение изотермы
Теория адсорбции БЭТ (1935-1940)			—

Для вычисления молекулярной адсорбции используют **эмпирическое уравнение Фрейндлиха:**

$$x = kc^{1/n} \quad x = kr^{1/n}$$

x – масса адсорбата на 1 грамме адсорбента,

r – равновесное давление в газовой фазе,

c – равновесная концентрация в жидкой фазе,

k – константа Фрейндлиха,

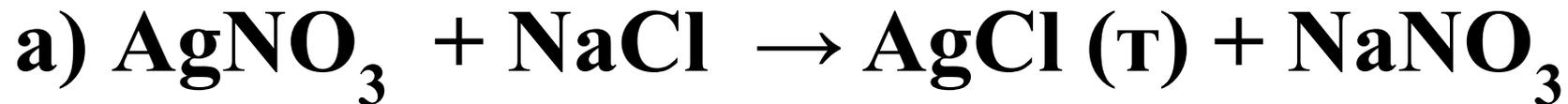
n – параметр уравнения.

**Избирательная
адсорбция электролитов
из растворов
описывается
правилами Панета-
Фаянса.**

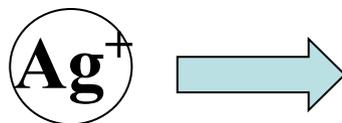
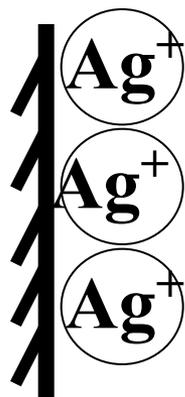
Правило 1: на твердой поверхности адсорбируются преимущественно те ионы, которые входят в ее состав.

Такую адсорбцию можно рассматривать как

дистраивание кристаллической решетки адсорбента.

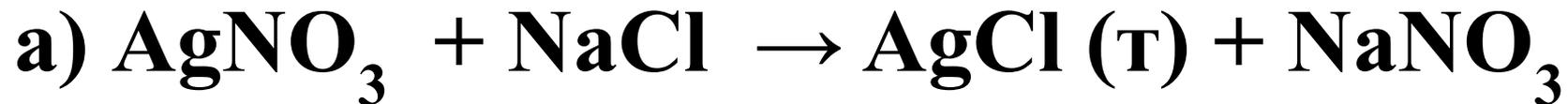


изб.

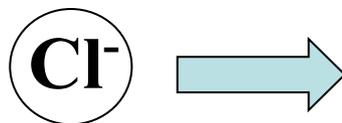
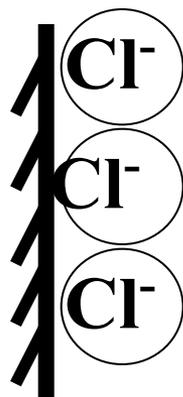


**Потенциал-
определяю-
щий ион
(ПОИ)**

**Поверхность адсорбента заряжается
положительно**



изб.

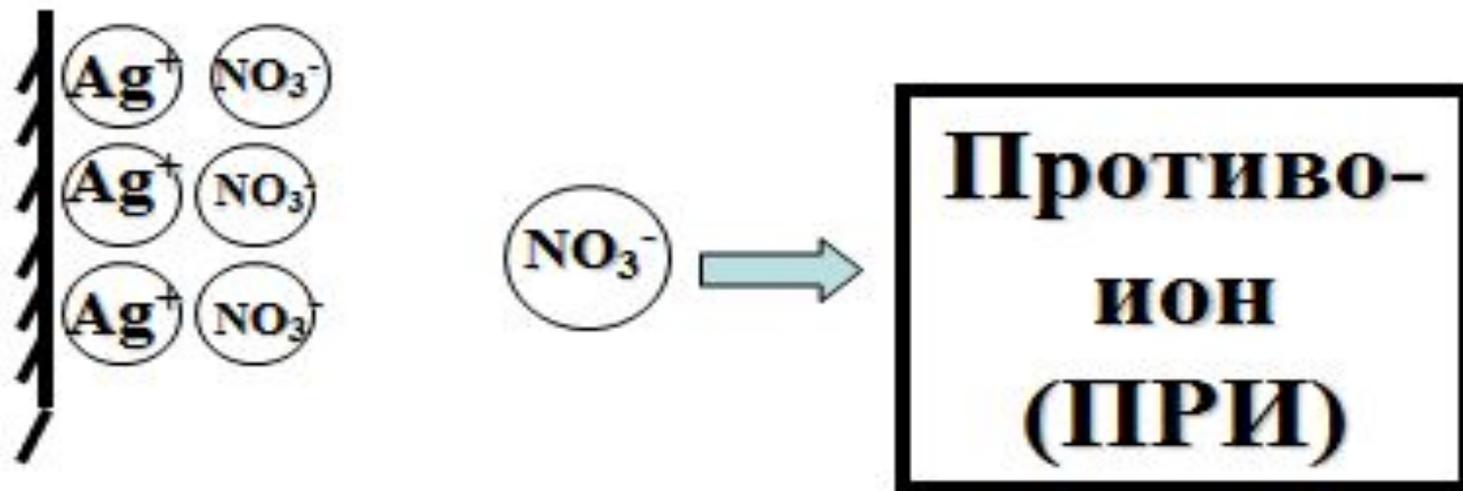


**Потенциал-
определяю-
щий ион
(ПОИ)**

**Поверхность адсорбента заряжается
отрицательно**

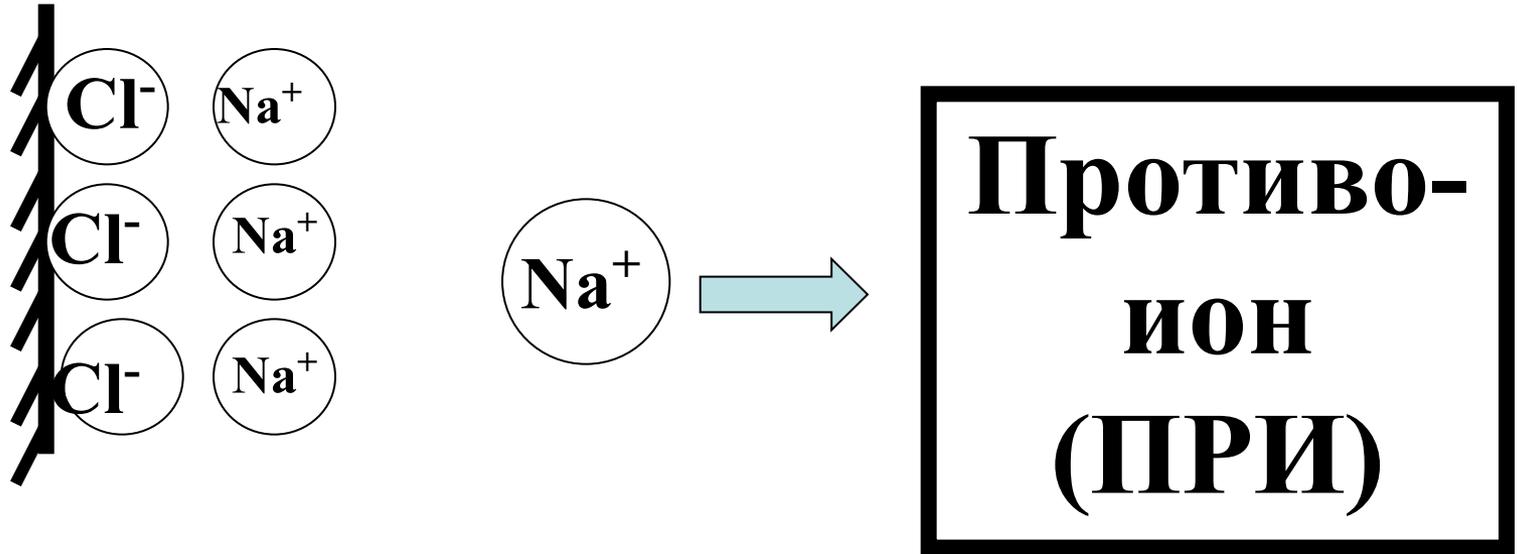
Правило 2: на заряженной поверхности адсорбируются ионы противоположного знака.

а)



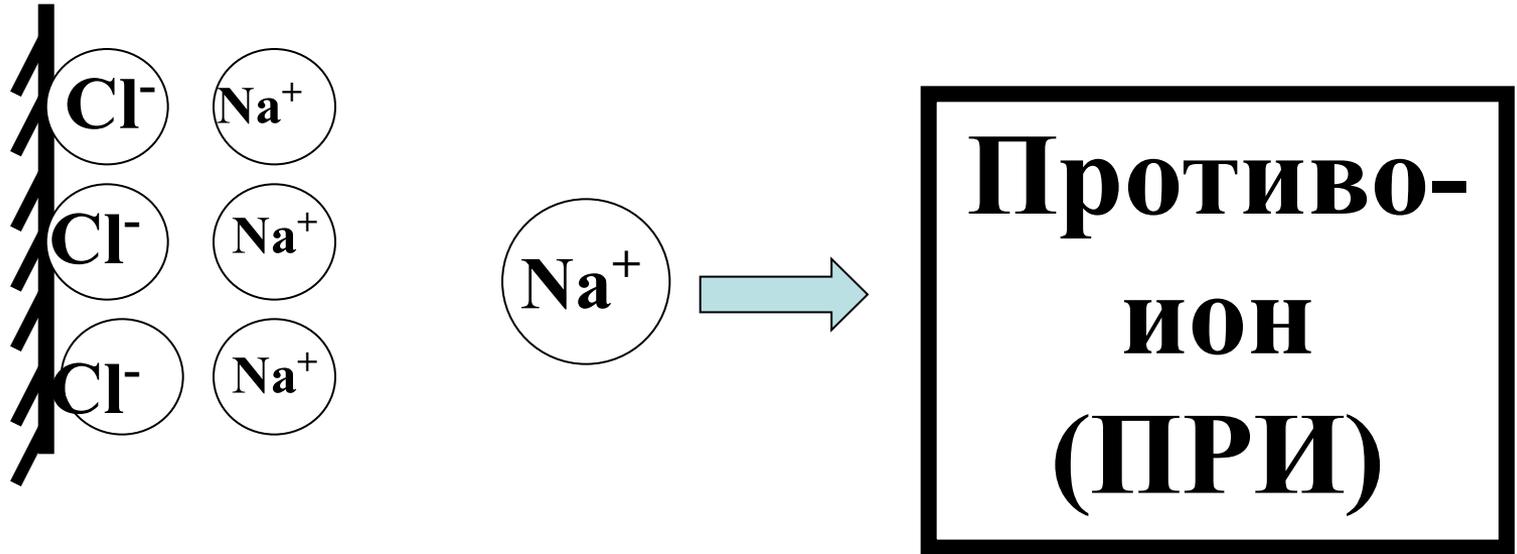
**На твердой поверхности
формируется двойной
электрический слой**

б)



**На твердой поверхности
формируется двойной
электрический слой**

б)



**На твердой поверхности
формируется двойной
электрический слой**

Ионообменная адсорбция -

**это процесс, в котором
твёрдый адсорбент и
раствор обмениваются
одноименно заряженными
ионами в эквивалентных
количествах.**

Сорбенты, способные к обмену ионов, называются ионообменниками или ионитами.

Иониты

Катиониты

содержат подвижные катионы водорода H^+ или катионы металлов. К ним относятся алюмосиликаты, цеолиты, силикагели, целлюлоза и другие сорбенты:



Твердая фаза Раствор Твердая фаза Раствор

Аниониты

содержат подвижные гидроксид-ионы OH^- . К ним относятся основания $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ и другие сорбенты:



Твердая фаза Раствор Твердая фаза Раствор

R – органическая полимерная основа

Адсорбционная терапия

применяется для удаления

токсинов и других вредных

веществ из организма человека.

В современной медицине твердые

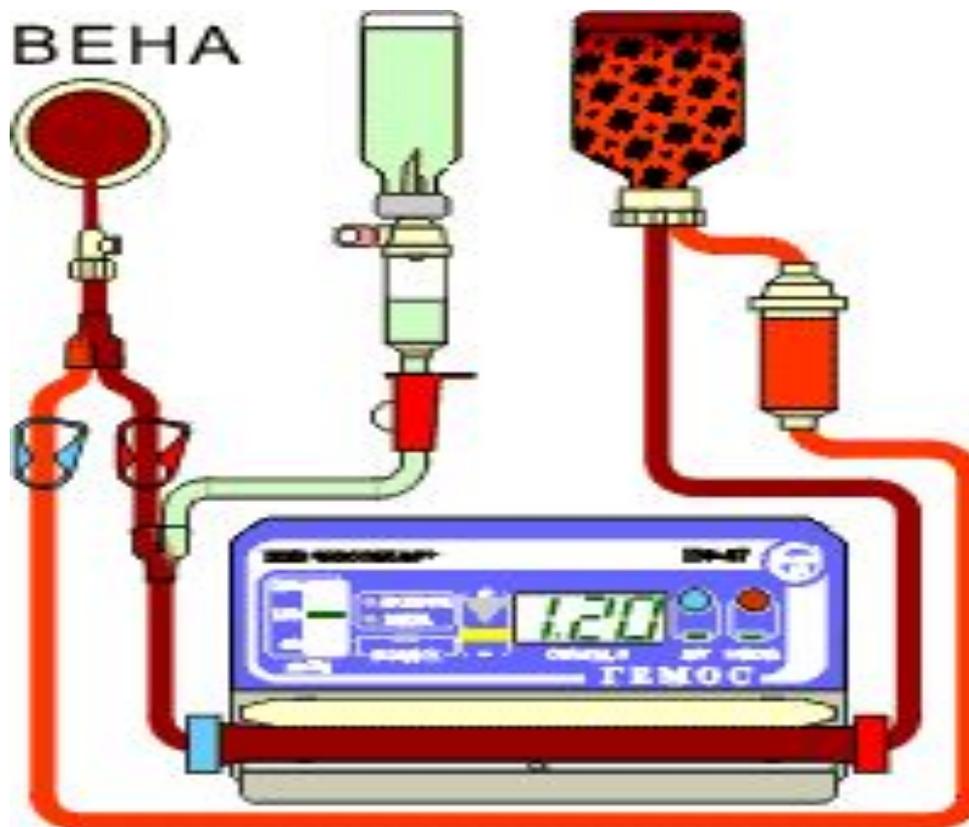
сорбенты применяются для

проведения **а)**

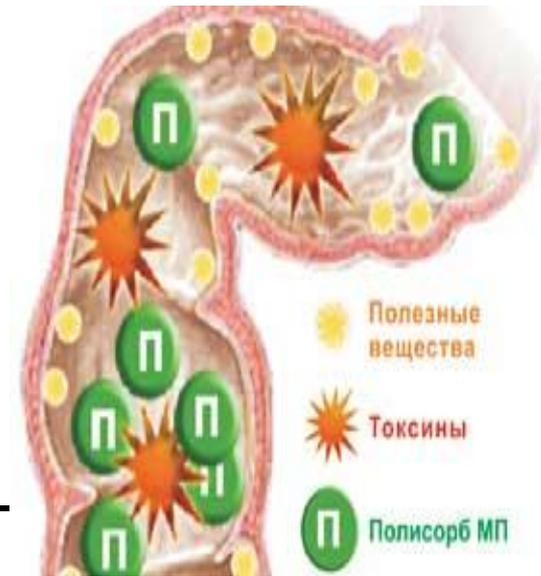
гемо-, лимфо- и плазмосорбции, б)

энтеросорбции.

Гемо-, лимфо- и плазмасорбция – это методы очистки биологических жидкостей путем их пропускания через колонки с активированным углем и другими сорбентами (применяется с 60-х годов 20 в.)



Энтеросорбция – это метод лечения, основанный на связывании и выведении из ЖКТ токсичных веществ и аллергенов. **Энтеросорбенты** - лекарственные препараты различной природы осуществляющие связывание токсинов в ЖКТ путем адсорбции, ионного обмена и комплексообразования.



**«Будущее не за
вводящей, а за
выводящей
медициной»**

проф. Ю.М. Лопухин

Благодарим

за

внимание!!!