



Лекция 2

Адсорбция ПАВ на границе раствор – газ.



Поверхностное натяжение как результат асимметрии сил когезии на поверхности

Поверхностное натяжение жидкостей вызывает образование капель и **связано с силами притяжения между молекулами** (рис.1, а).

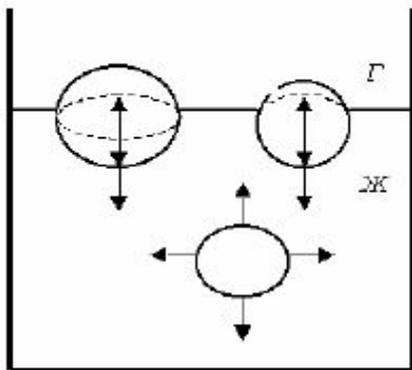
Эти силы притяжения вызывают конденсацию пара в жидкость.

По природе это дисперсионные, диполь - дипольные и индукционные взаимодействия, а также водородные связи.

В объеме жидкости молекулы подвергаются действию этих сил притяжения со всех сторон, в то время как для молекулы на поверхности такое притяжение в одном направлении отсутствует. Такая асимметрия обуславливает возникновение поверхностной энергии и проявляется в поверхностном натяжении. Таким образом, поверхностное натяжение является прямым следствием сил когезии в жидкости.

Взаимодействие молекул в поверхностном слое происходит в нескомпенсированном силовом поле. Молекулы стремятся уйти с поверхности в объем, так как равнодействующая межмолекулярных сил, действующих на молекулу в поверхностном поле $\neq 0$. При увеличении поверхности происходит вывод молекул из объёма на поверхность, при этом затрачивается работа против сил межмолекулярного взаимодействия.

Эта работа равна увеличению поверхностной энергии F^s



$$dA = -\sigma ds$$

$$dF^s = \sigma ds$$

1. Поверхностное натяжение - это обратимая изотермическая работа образования единицы поверхности, которая затрачивается на преодоление сил межмолекулярного взаимодействия и переходит в свободную поверхностную энергию



Фундаментальное уравнение Гиббса для плоского поверхностного слоя

$$dF^s = \sigma \cdot ds - S^s \cdot dT + \sum \mu_i \cdot dn_i^s$$

2. $\left(\frac{\partial F^s}{\partial S}\right)_{T, \sum n_i} = \sigma$ Удельная свободная энергия поверхностного слоя

3.
$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial s}\right)_{T, V, n_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)_{S, V, n_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial s}\right)_{T, p, n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial s}\right)_{S, p, n_i}$$

Изохорные функции

Изобарные функции

$$\sigma = \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} \right]_{\text{СИ}} = \left[\frac{\text{Н}}{\text{м}} \right]$$

σ - сила, действующая на единицу длины контура, направленная тангенциально к поверхности и стремящаяся её сократить.



Поверхностное натяжение (в мН/м) для некоторых жидкостей при 25 °С

Вода	72
Этанол	22
Хлороформ	27
Бромформ	45
н-Гексан	18
«-Октан	22
н-Додекан	25
н-Гексадекан	27
Диэтиловый эфир	17
Ртуть	480



Методы измерения поверхностного натяжения

Равновесное поверхностное натяжение

1. К простым способам измерения поверхностного натяжения относится **метод кольца дю Нуи**. Платиновое кольцо притапливают в жидкости, и измеряется сила, необходимая для вытягивания кольца через поверхность (рис.2, а). При измерении σ методом отрыва кольца (тензиометрическим) расчет проводят по формуле:

$$\sigma_x = \sigma_{cm} \frac{\varphi_x}{\varphi_{cm}},$$

Вместо кольца можно использовать платиновую пластинку. Измеряют силу втягивания пластинки в жидкость, эта сила зависит от краевого угла смачивания пластины жидкостью (рис.2,б).

2. Очень простым методом измерения поверхностного натяжения является измерение подъема смачивающих жидкостей в капиллярах (рис. 2.,в). Высота подъема h прямо пропорциональна поверхностному натяжению согласно уравнению

$$\sigma = rhpg/2,$$

где r —радиус капилляра, p — плотность жидкости, g — ускорение свободного падения. Это уравнение справедливо только для жидкостей, идеально смачивающих стенки капилляра, т. е. когда краевой угол смачивания равен нулю.



3. Одним из наиболее распространенных методов измерения поверхностного натяжения являются сталагмометрический и тензиометрический методы. Сталагмометрический метод основан на том, что в момент отрыва капли от нижнего конца вертикальной трубки вес капли уравнивается силой поверхностного натяжения. Величину поверхностного натяжения рассчитывают по формуле:

$$k 2 \pi r \sigma = \frac{V \rho g}{n}$$

где r – внутренний радиус трубки, k – константа прибора, V – объем расширенной части сталагмометра, ρ – плотность жидкости, n – число капель.

В случае относительного определения σ расчет проводят по формуле:

$$\sigma_x = \sigma_{ст} \frac{\rho_x n_{ст}}{\rho_{ст} n_x}$$



В некоторых системах равновесное состояние устанавливается очень долго, и измерения поверхностного натяжения в этих случаях занимают длительное время. К таким системам относятся растворы высокомолекулярных ПАВ.

4. Для подобных систем приемлемым методом измерения является метод висящей капли (рис. 16.11, г). Мерой поверхностного натяжения в этом случае служит форма капли; капли, близкие к сферическим, образуются из жидкостей с большим поверхностным натяжением, удлинённые капли образуются из жидкостей с низким поверхностным натяжением. Этот метод пригоден также для измерения межфазного натяжения между двумя взаимно нерастворимыми жидкостями.





Адсорбция

- ✓ Концентрирование или сгущение вещества на границе раздела фаз;
- ✓ Процесс выравнивание химических потенциалов компонентов между поверхностью и объемом, с изменением концентрации на поверхности.

При установлении адсорбционного равновесия температура и химические потенциалы компонентов в поверхностном слое и в объемных фазах выравниваются

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = T^S \quad ; \quad \mu^{\alpha} = \mu^{\beta} = \mu^S$$

Количественные характеристики адсорбции

Гиббсова адсорбция

$$\Gamma_i = \frac{n_i}{S} \quad \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2}$$

Поверхностная
концентрация адсорбата

$$\alpha \quad \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2}$$

Ёмкость
поверхностного слоя

$$\alpha \quad \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$$



ВЫВОД АДСОРБЦИОННОГО УРАВНЕНИЯ ГИББСА

выражает количественную связь адсорбции с поверхностным натяжением

Запишем фундаментальное уравнение Гиббса для плоского поверхностного слоя

$$dF^S = \sigma \cdot ds - S^S \cdot dT + \sum \mu_i \cdot dn_i^S \quad (1)$$

введем внутреннюю энергию поверхностного слоя $F^S = U^S - T \cdot S^S$

продифференцируем это уравнение $dF^S = dU^S - T \cdot dS^S - S^S \cdot dT$ (2)

приравняем правые части $dU^S = \sigma \cdot ds + T \cdot dS + \sum \mu_i \cdot dn_i^S$ (3)

$U^S = \sigma \cdot s + S \cdot T + \sum \mu_i \cdot dn_i^S$ продифференцируем его (4)

$$dU^S = \sigma \cdot ds + S \cdot d\sigma + T \cdot ds^S + S^S dT + \sum \mu_i \cdot dn_i^S + \sum n_i^S \cdot d\mu_i \quad (5)$$

совместим (4) и (5)

$$S \cdot d\sigma + S^S \cdot dT + \sum \mu_i \cdot dn_i^S = 0 \quad (6)$$

общий вид адсорбционного уравнения Гиббса



при $T = \text{const}$ уравнение Гиббса принимает вид: $s \cdot d\sigma + \sum N_i^S \cdot d\mu_i = 0 \quad | : s$

$$d\sigma + \sum \Gamma_i \cdot d\mu_i = 0 \quad (7)$$

т.к. $\Gamma_i = \frac{N_i^S}{S}$ – мера избыточного содержания компонента в поверхностном слое,
мера адсорбции, т. е. величина гиббсовой адсорбции.

$$d\sigma = -\sum \Gamma_i \cdot d\mu_i \quad (8)$$

для бинарной системы: $d\sigma = -\Gamma_1 \cdot d\mu_1 - \Gamma_2 \cdot d\mu_2 \quad (9)$

где индекс **1** относится к растворителю, **2** – к растворенному веществу.

При таком выборе разделяющей поверхности можно считать, что адсорбция растворителя отсутствует

$$d\sigma = -\Gamma \cdot d\mu$$



Перейдем к концентрации:

$\mu = R \cdot T \cdot \ln a \approx R \cdot T \cdot \ln C$, где C – равновесная концентрация в объеме.

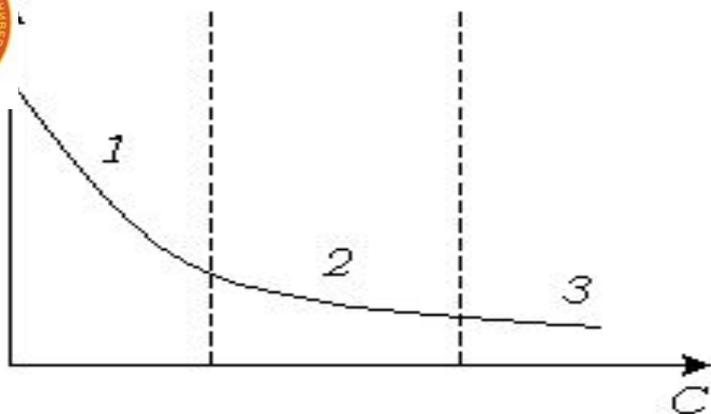
$$d\mu = R \cdot T \cdot \ln C$$

$$d\sigma = -\Gamma \cdot R \cdot T \cdot \frac{dC}{C}$$

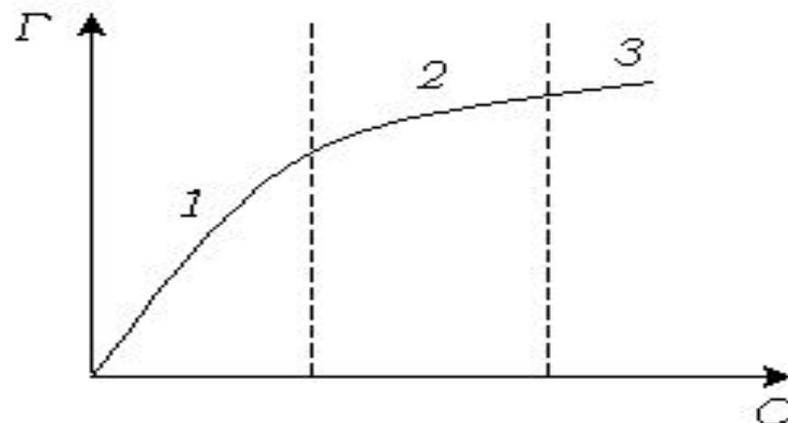
$$\Gamma = -\frac{C}{R \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{dC}$$

(10)

ПОВЕДЕНИЕ ВЕЩЕСТВА НА ГРАНИЦЕ РАСТВОР - ГАЗ



а



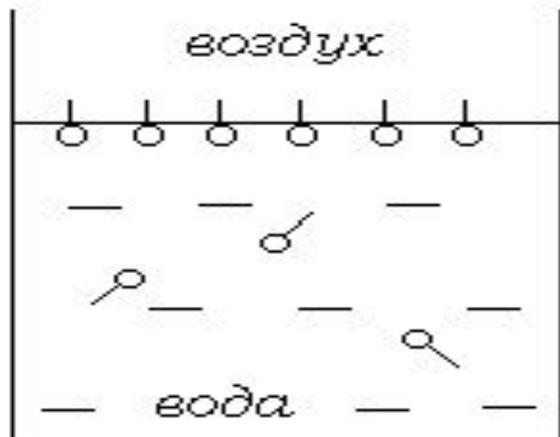
б

Изотермы поверхностного натяжения (а) и адсорбции (б).

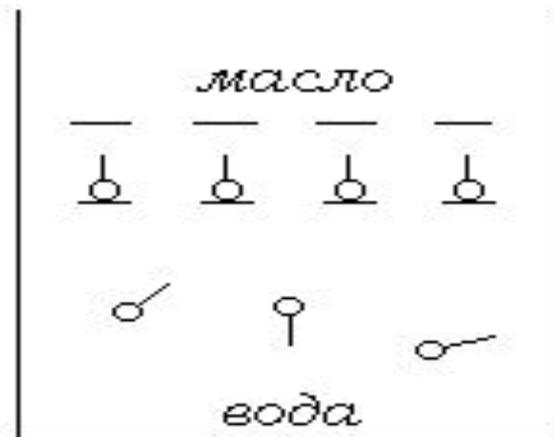
$$\sigma = \sigma_0 - K \cdot C \quad \mathbf{1}$$

$$\sigma = \sigma_0 - K^1 \cdot \ln C \quad \mathbf{2}$$

$$\sigma = const = \sigma_{ПАВ} \quad \mathbf{3}$$



а



б

Расположение молекул ПАВ на границе воды с воздухом (а) и с маслом (б)



ТИПЫ ВЕЩЕСТВ

ПАВ

$$\frac{d\sigma}{dC} < 0 \quad \Gamma > 0$$

$$\sigma_{ПАВ} < \sigma_{p-ля}$$

(мыло, спирты, карбоновые к-ты)

ПИАВ

$$\Gamma < 0 \quad \frac{d\sigma}{dC} > 0$$

$$\sigma_{ПИАВ} > \sigma_{p-ля}$$

(электролиты)

ПНВ

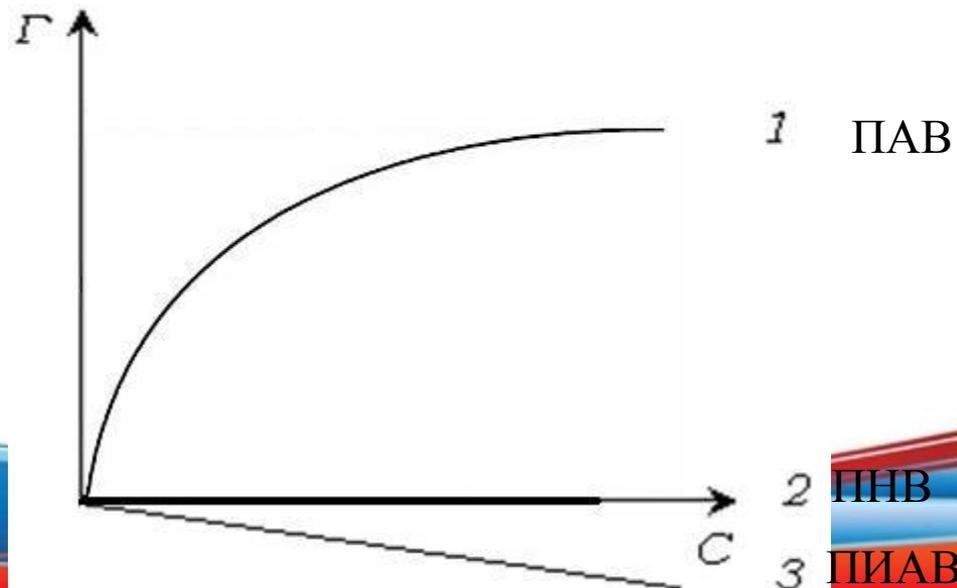
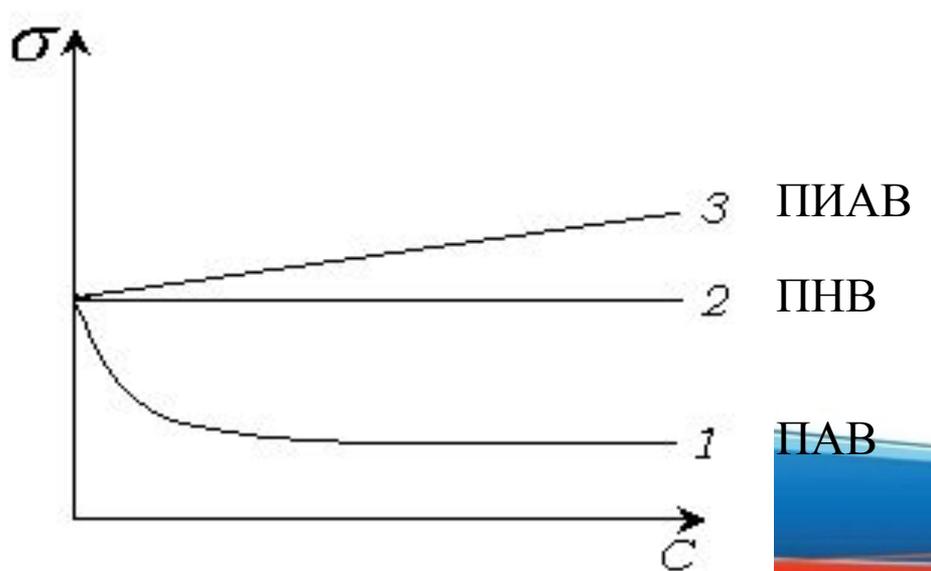
$$\Gamma = 0 \quad \frac{d\sigma}{dC} = 0$$

$$\sigma_{p-ра} = \sigma_{p-ля}$$

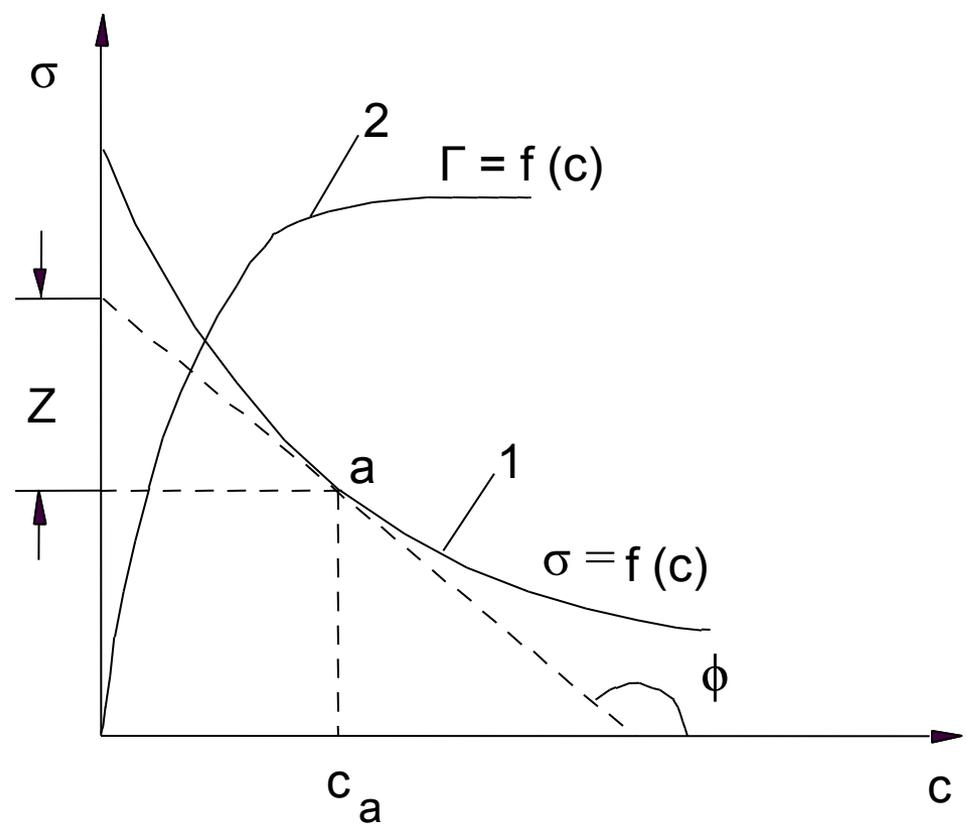
(сахара)

Для кривой $\sigma = f(C)$ как убывающей функции характерна отрицательная первая производная, называемая поверхностной активностью.

$$\left(\frac{d\sigma}{dC} \right)_{C \rightarrow 0} < 0$$



Построение изотермы адсорбции графическим методом и определение характеристик поверхностного слоя



$$z = -c_a \operatorname{tg} \varphi = -c_a \frac{d\sigma}{dc}$$

$$\Gamma = \frac{z}{RT}$$

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max} k} + \frac{c}{\Gamma_{\max}}$$

$$S_{\text{мол}} = \frac{1}{\Gamma_{\max} N_A}$$

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

Построение изотермы адсорбции по изотерме поверхностного натяжения :

1- изотерма поверхностного натяжения
2- изотерма адсорбции.



Вид изотермы поверхностного натяжения. Уравнение Шишковского

На изотерме поверхностного натяжения имеются три участка

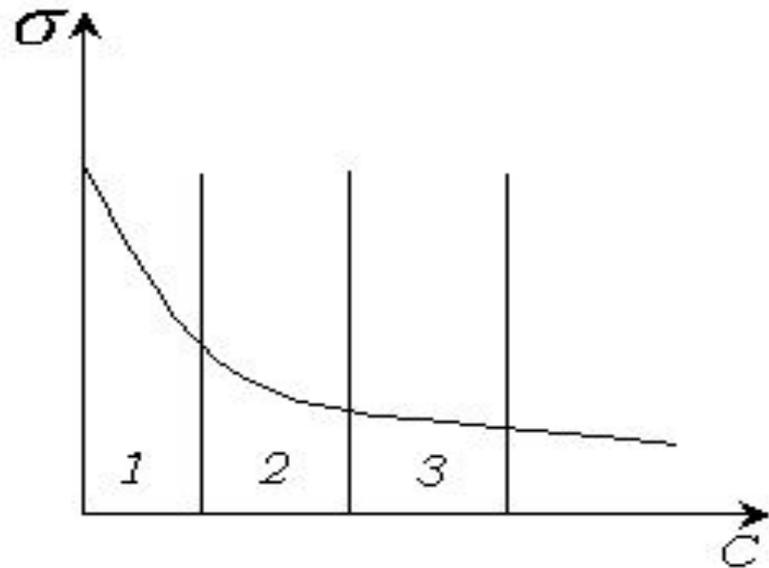
Первый и третий участок - прямолинейные, а второй характеризуется логарифмической зависимостью σ от C . Для этого участка польский ученый Шишковский в 1908 г. предложил эмпирическое уравнение:

$$\Delta = \sigma_0 - \sigma = \sigma_0 \cdot B \cdot \ln\left(\frac{C}{A} + 1\right)$$

где C - концентрация ПАВ,

$\frac{1}{A}$ - удельная капиллярная постоянная, характерная для каждого ПАВ,

B - гомологическая константа





При малых C :

$$\ln\left(\frac{C}{A} + 1\right) \approx \frac{C}{A}$$

по формуле разложения в ряд уравнение принимает вид:

$$\sigma_0 - \sigma = \sigma_0 \cdot B \cdot \frac{C}{A}$$

т. е. описывает первый прямолинейный участок. После дифференцирования

$$-d\sigma = \sigma_0 \cdot B \cdot \frac{1}{A} \cdot dC \quad ; \quad -\frac{d\sigma}{dC} = \sigma_0 \cdot \frac{B}{A} \quad ,$$

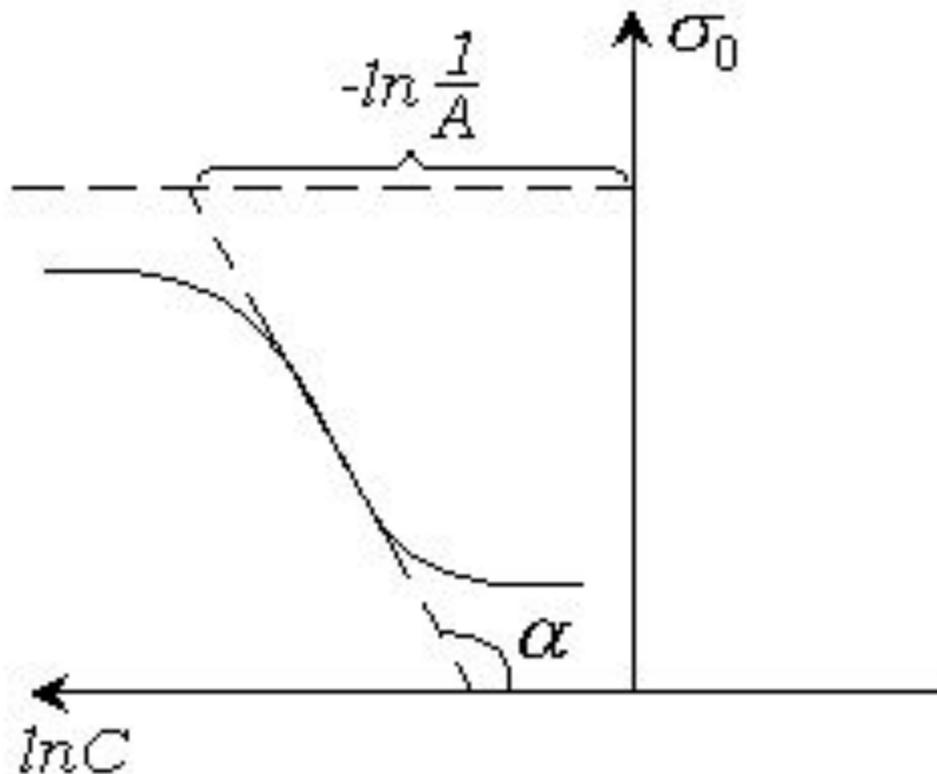
т. е. можно определить поверхностную активность.

Для определения констант уравнения Шишковского рассмотрим второй участок изотермы поверхностного натяжения. При больших C можно пренебречь единицей, и тогда

$$\sigma_0 - \sigma = \sigma_0 \cdot B \cdot \ln \frac{C}{A}$$

Это уравнение прямой линии в координатах $\sigma - \ln C$

Определение констант уравнения Шишковского



Из этого рисунка видно, что $\operatorname{tg} \alpha = -\sigma_0 \cdot B$. При $\sigma = \sigma_0$: $\sigma_0 \cdot B \cdot \ln \frac{C}{A} = 0$;

$\ln C = -\ln \frac{1}{A}$, т. е. отрезок, отсекаемый прямой линией на линии σ_0

равен $-\ln \frac{1}{A}$



Связь уравнений Ленгмюра и Гиббса с помощью уравнения Шишковского

Уравнение Шишковского является эмпирическим. После разработки представлений о мономолекулярной адсорбции Ленгмюр теоретически получил уравнение, носящее его имя:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \cdot \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C} \tag{1}$$

Оказалось возможным получить уравнение на основе уравнений Ленгмюра и Гиббса. Запишем уравнение Гиббса.

$$\Gamma = -\frac{C}{R \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{dC} \tag{2}$$

Приравниваем уравнения (1) и (2):
$$-\frac{C}{R \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{dC} = \Gamma_{\max} \cdot \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}$$

Разделим переменные и проинтегрируем:

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma} -d\sigma = \Gamma_{\max} \cdot R \cdot T \cdot \int_0^C \frac{K \cdot dC}{1 + K \cdot C} \quad ; \quad \sigma_0 - \sigma = \Gamma_{\max} \cdot R \cdot T \cdot \ln(1 + K \cdot C) \quad ,$$

Сравнивая с уравнением Шишковского, видим, что
$$\Gamma_{\max} \cdot R \cdot T = \sigma_0 \cdot B \quad ; \quad \text{а} \quad K = \frac{1}{A}$$

Таким образом, уравнения, описывающие изотермы адсорбции и поверхностного натяжения, взаимосвязаны между собой. Определив константы уравнения поверхностного натяжения, можно определить константы уравнения Ленгмюра.



ПРАВИЛО ТРАУБЕ

В гомологическом ряду алифатических соединений при увеличении длины цепи на одну группу CH_2 поверхностная активность увеличивается в 3,2 раза.

Правило Траубе относится только к границе водный раствор – воздух. Его можно записать в виде:

$$\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{n+1} / \left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_n = 3,2$$

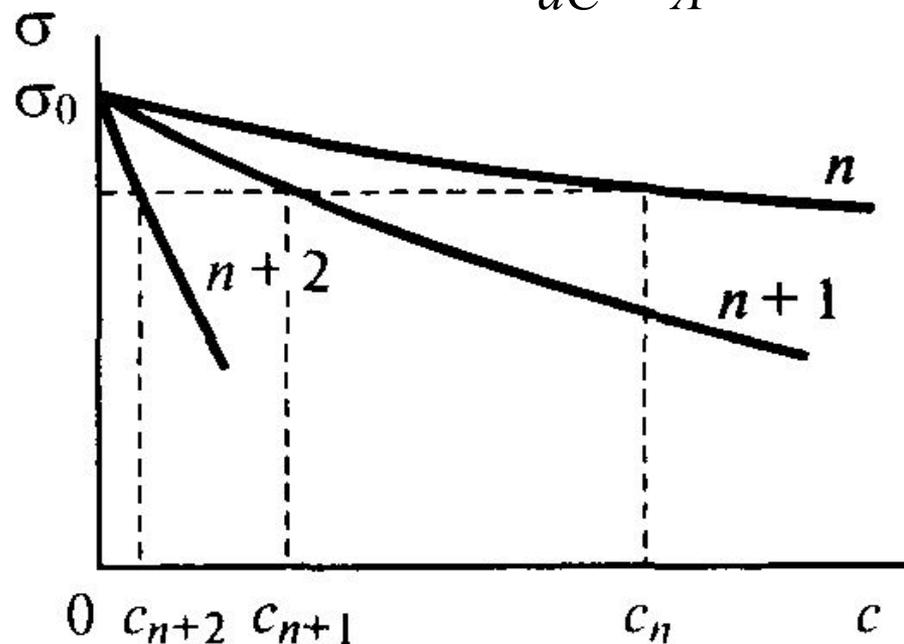
Т.к. $-\frac{d\sigma}{dC} = \sigma_0 \cdot B \cdot \frac{1}{A}$ то $\sigma_0 \cdot B$ постоянно для всех членов ряда $-\frac{d\sigma}{dC} \propto \frac{1}{A} \propto K$

следовательно, $\frac{K_{n+1}}{K_n} = 3,2$

Адсорбция – работа обратимого переноса 1 моля растворенного вещества из объема в поверхностный слой.

$$A_{n+1} - A_n = R \cdot T \cdot \ln K_{n+1} - R \cdot T \cdot \ln K_n = 690 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$$

Сущность правила Траубе в том, что работа адсорбции на каждую группу CH_2 постоянна и равна 690 кал/моль



Изотермы для трех ПАВ – соседних членов гомологического ряда