

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

# Поверхностные явления

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

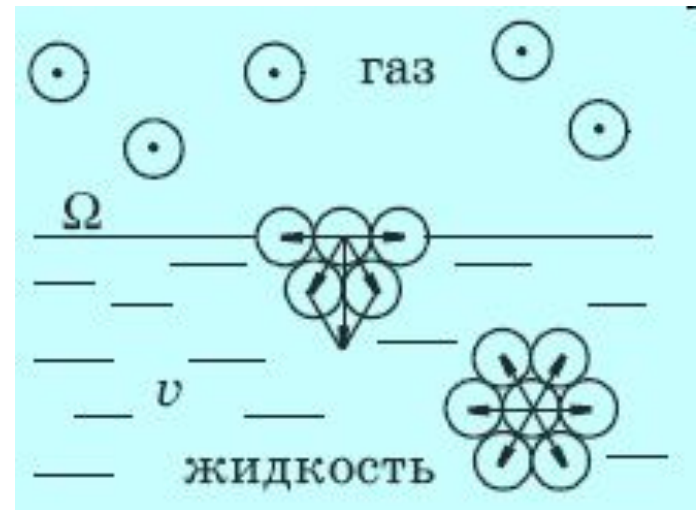


# Поверхностная энергия и поверхностное натяжение

В объеме жидкости результирующая сила действия на молекулу равна нулю. В поверхностном слое межмолекулярные силы не уравниваются и их равнодействующая не равна нулю.

Молекулы на поверхности стремятся «втянуться» внутрь – поверхность раздела уменьшается, а поверхностная энергия увеличивается.

Для выведения молекул на поверхность надо совершить работу.



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

# Физический смысл поверхностного натяжения

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

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

- **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  $\sigma$  уменьшается.  
*Температура, при которой поверхностное натяжение обращается в ноль называется критической температурой.*



П.А. Ребиндер  
1898 – 1972

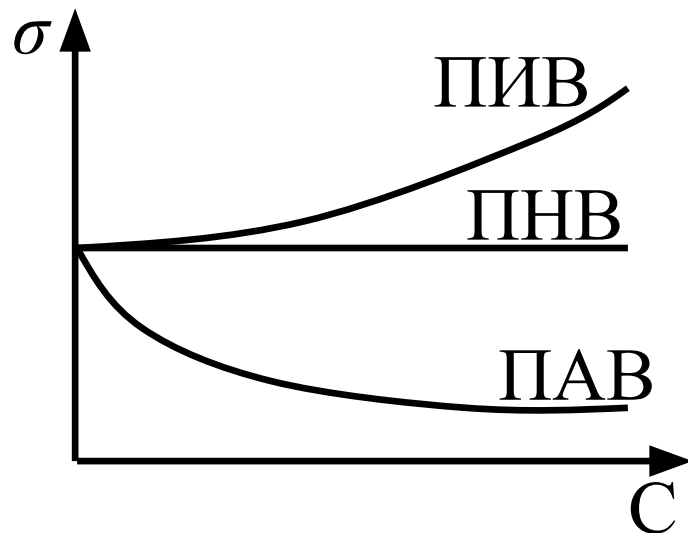
### 2) Природа фазообразующих веществ

**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  $\sigma$  до образования монослоя,
- ПНВ, поверхностно неактивные – не влияют на  $\sigma$ ,
- ПИВ, поверхностно инактивные – повышают  $\sigma$ .

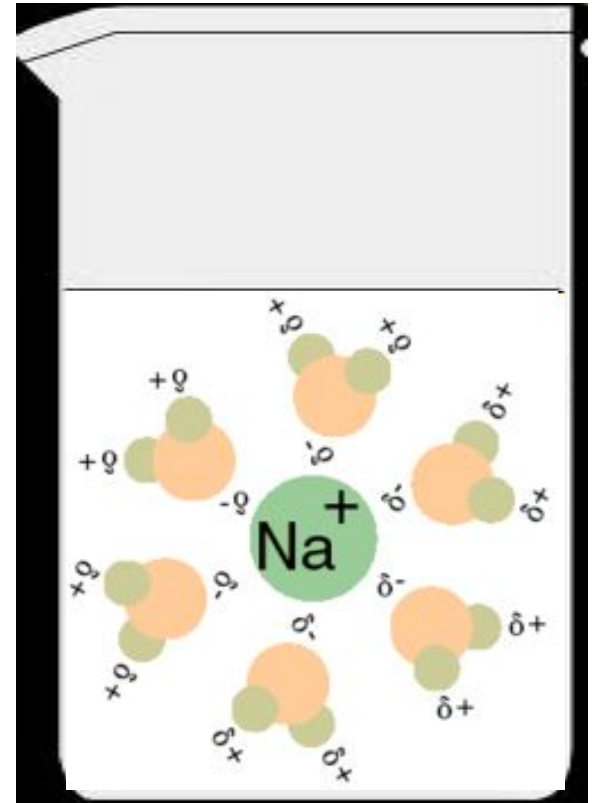


Изотерма поверхностного натяжения

ПИВ являются неорганические вещества (электролиты).

Ионы хорошо гидратируются, поэтому они интенсивно втягиваются в глубину раствора и усиливают полярные свойства системы.

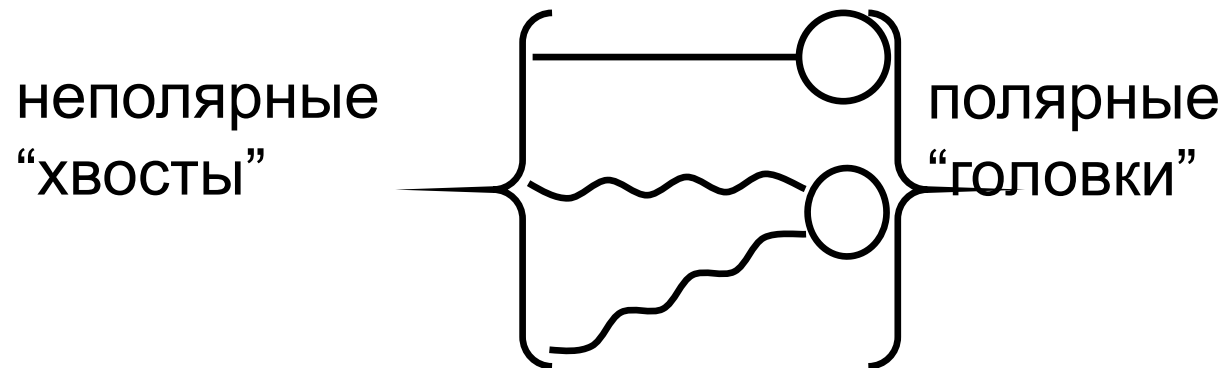
В результате возрастает  $\Delta\Pi$  для соседних фаз, что, по правилу Ребиндера, приводит к увеличению  $\sigma$ .





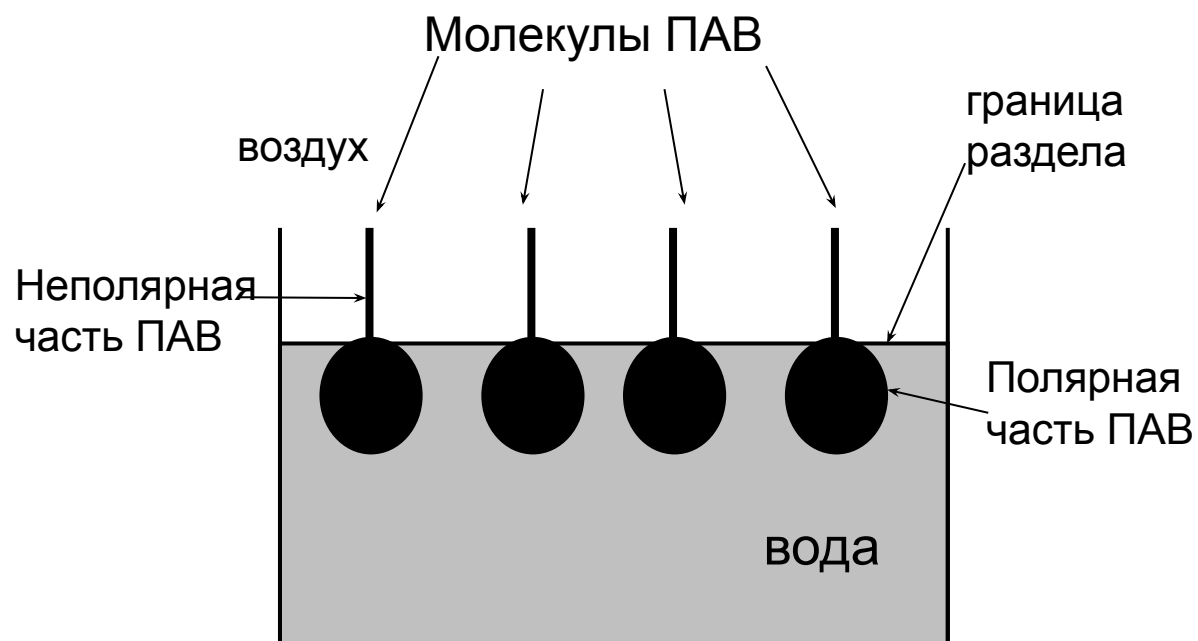
# Строение молекул ПАВ

- 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, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, -CHO, -SO<sub>2</sub>OH и т.д.).



Молекулы ПАВ самопроизвольно ориентируются на поверхности раздела фаз.

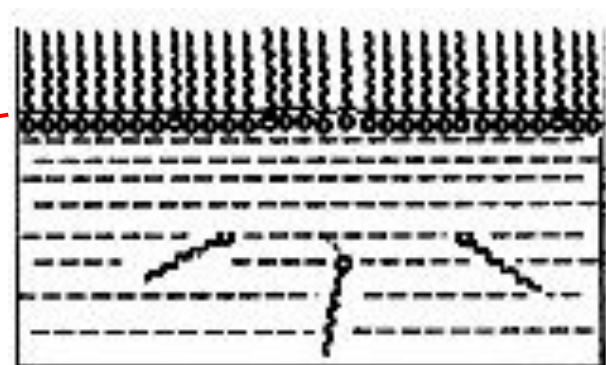
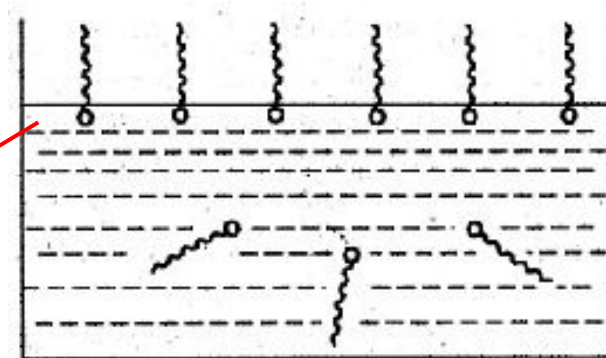
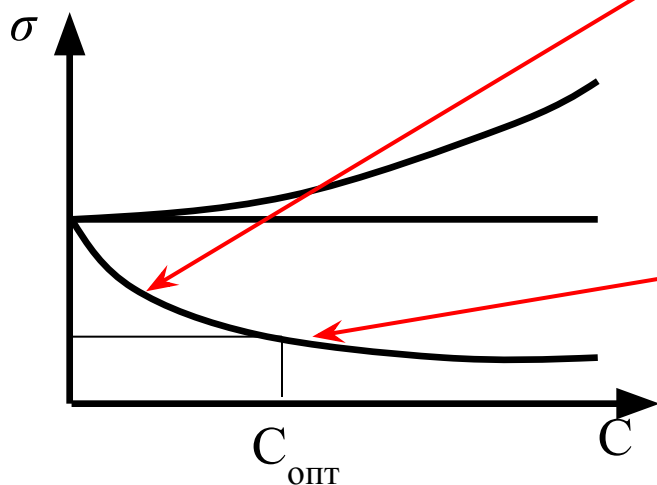
## Ориентация молекулы ПАВ на поверхности воды



Ирвинг Ленгмюр  
1881 – 1957

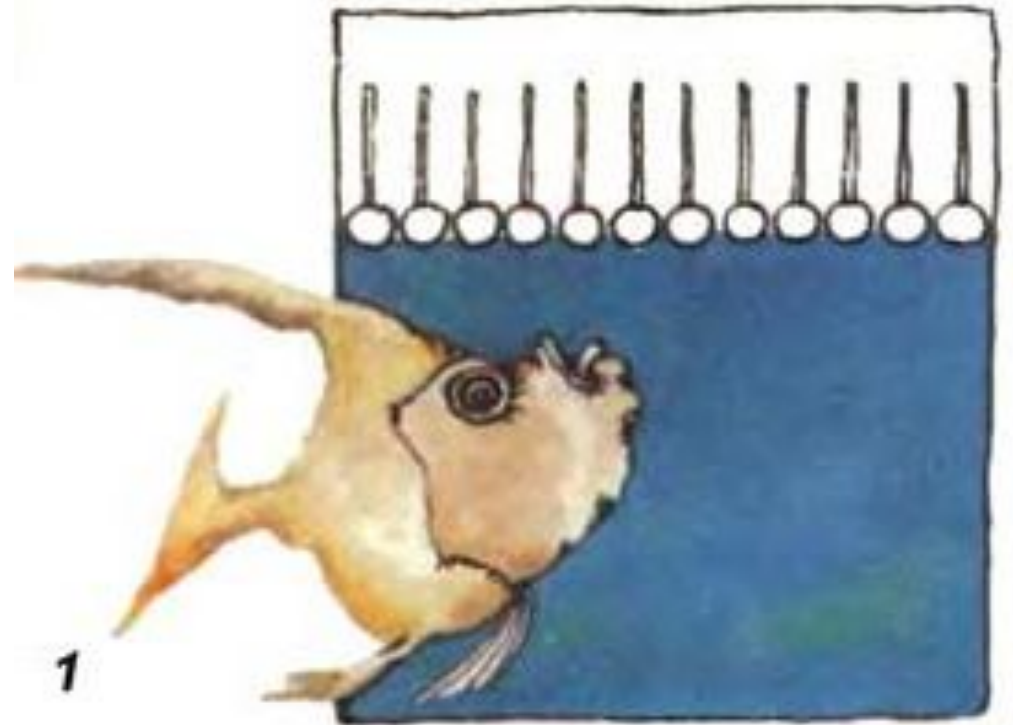
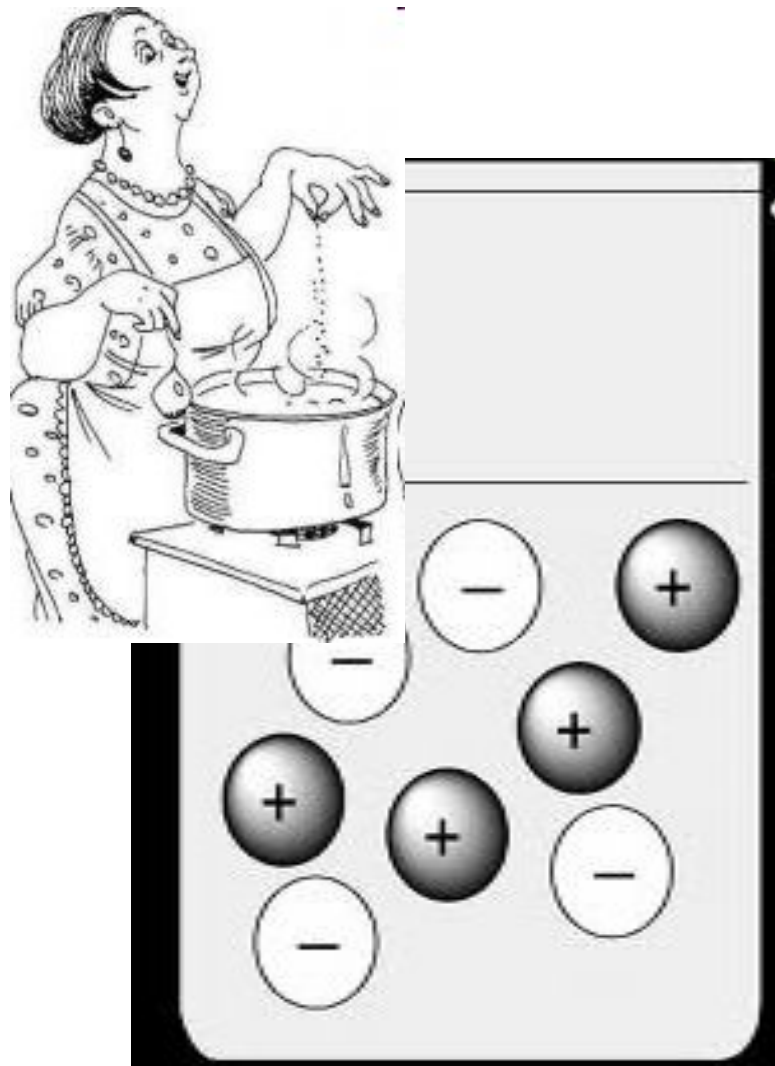
Нобелевская премия  
по химии - 1932

В результате уменьшается  $\Delta P$  для соседних фаз, что, по правилу Ребиндера, приводит к снижению  $\sigma$ .



После образования монослоя

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



# Поверхностная активность

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

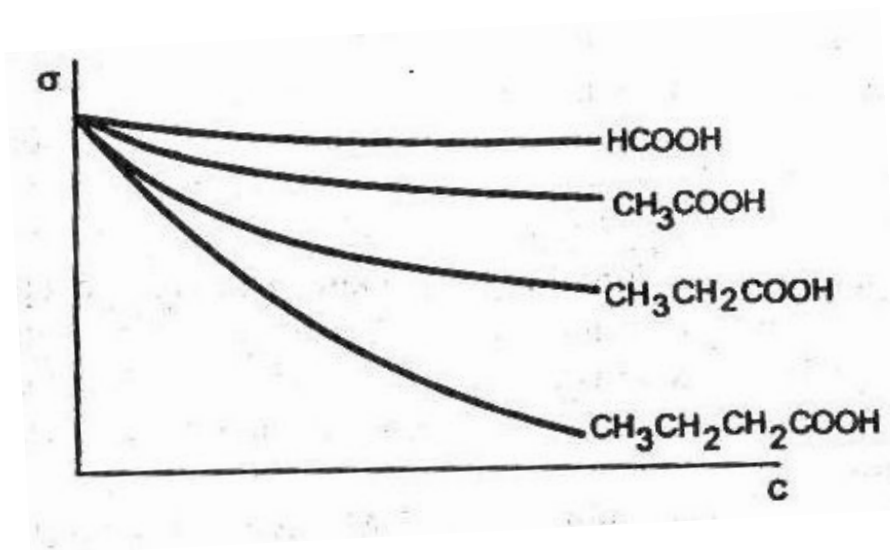
$$g = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} , (\text{Дж} \cdot \text{м/моль})$$

- 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  $\text{CH}_2$  – группу поверхностная активность гомолога в водном растворе увеличивается в 3 – 3,5 раза.

Пьер Эмиль Дюкло  
1840 – 1904



Исидор Траубе  
1860 – 1943



Сорбция

Абсорбция

Адсорбция

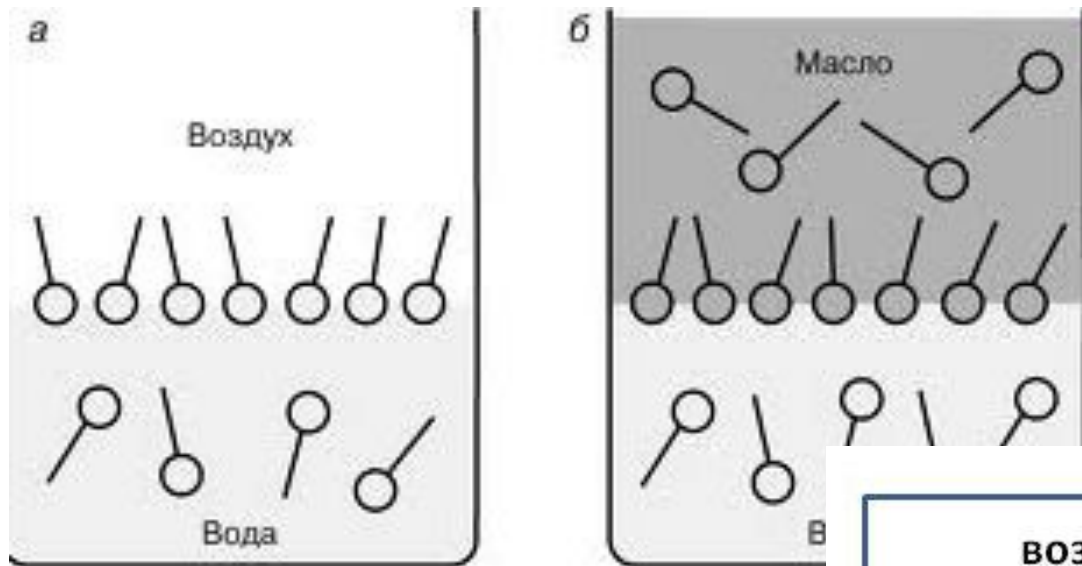


**аБсорбция** -  
самопроизвольный  
процесс поглощения  
вещества (абсорбтива)  
всем объемом абсорбента



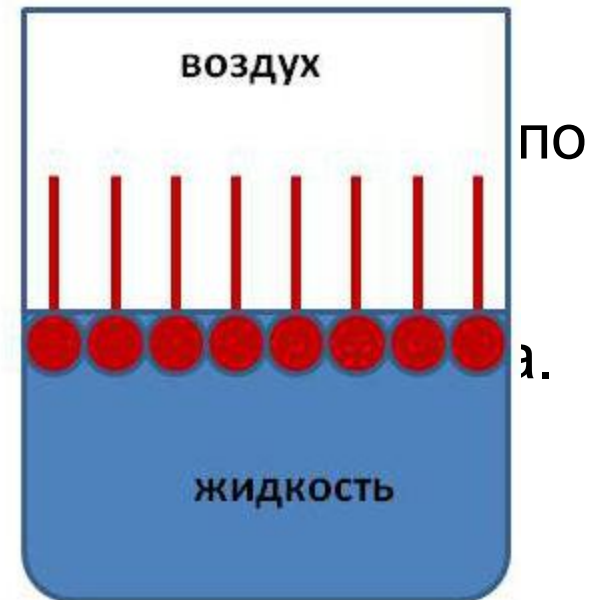
**аДсорбция** -  
самопроизвольный  
процесс накопления  
вещества (адсорбтива) на  
поверхности адсорбента

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



Величину адсорбции в растворах м  
изменению  $\sigma$ .

Адсорбция растворенных веществ  
жидких адсорбентов описывается у

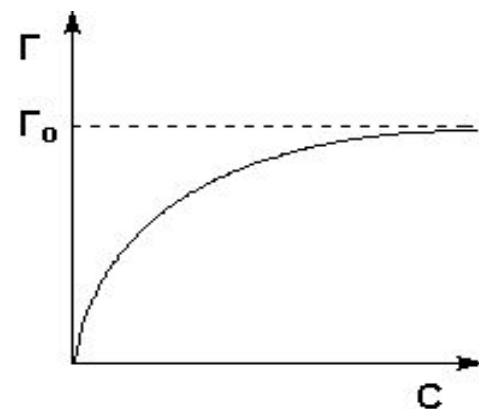
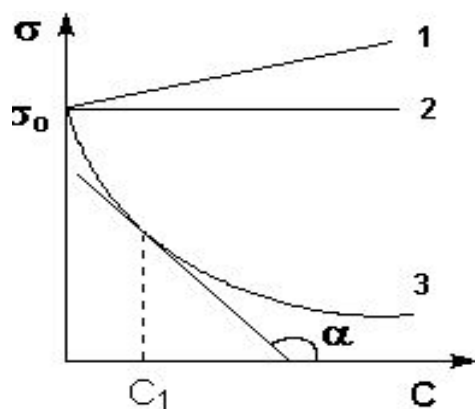




# Изотерма адсорбции Гиббса

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

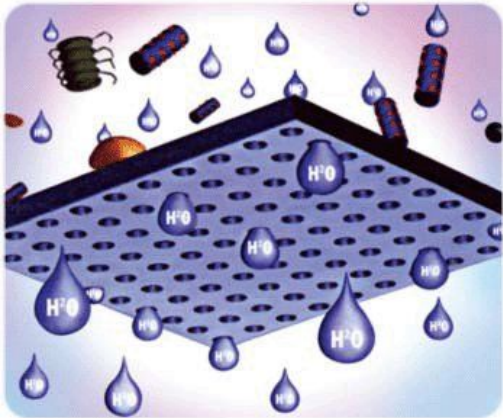
$$g = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = \operatorname{tg}\alpha$$



Уравнение адсорбции Гиббса:

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

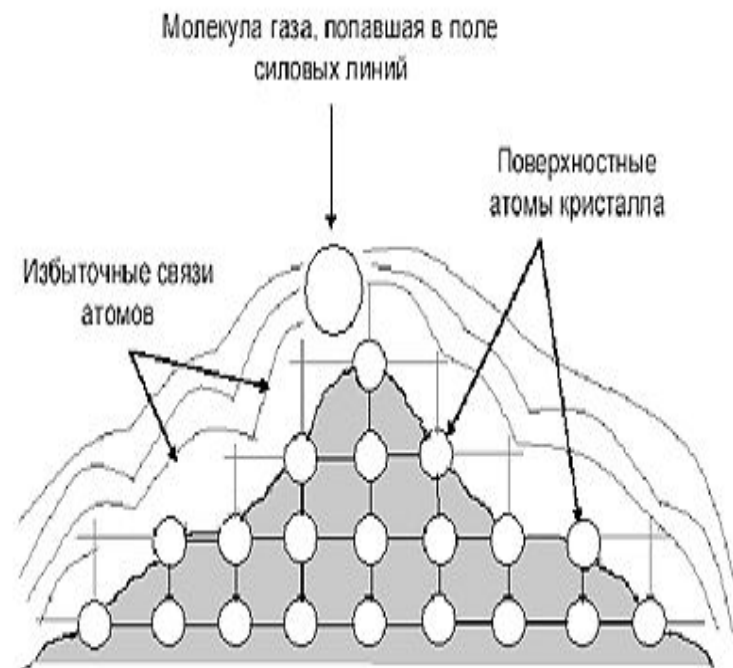
Для ПАВ:  $\sigma < 0$ ;  $g > 0$ ;  $\Gamma > 0$  – адсорбция положительна.  
Для ПИВ:  $\sigma > 0$ ;  $g < 0$ ;  $\Gamma < 0$  – адсорбция отрицательна.



# Адсорбция на неподвижных границах

(твердое тело – газ; твердое тело – раствор)

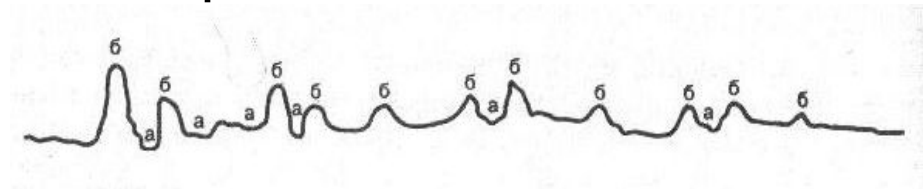
Причиной адсорбции на твердых телах является нескомпенсированность силовых полей молекул, в зонах деформации (активных центрах).



Адсорбцию, проходящую на них, разделяют на физическую и химическую.

**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

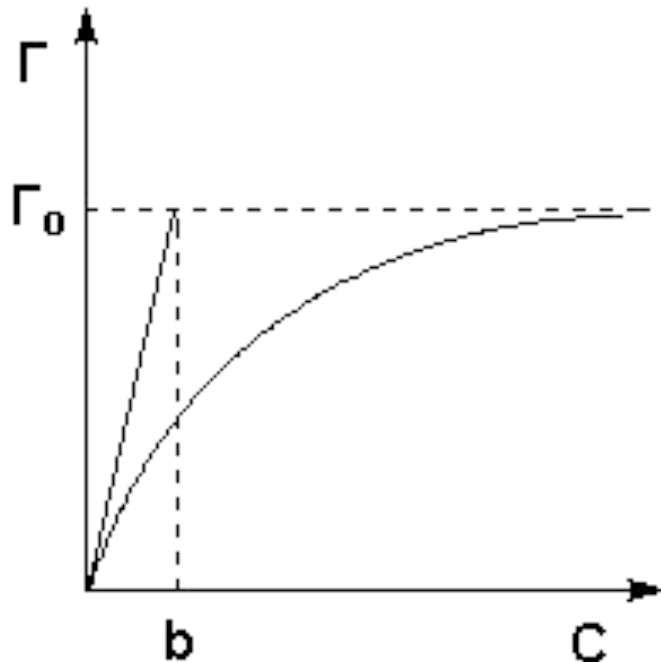
Различия:

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.

Количественно адсорбция ( $\Gamma$ ) на подвижной и неподвижной границах раздела описывается **уравнением Ленгмюра**.

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

где  $\Gamma_{\infty}$  – предельная величина адсорбции;  $b$  – постоянная величина, равная отношению констант скоростей десорбции и адсорбции.

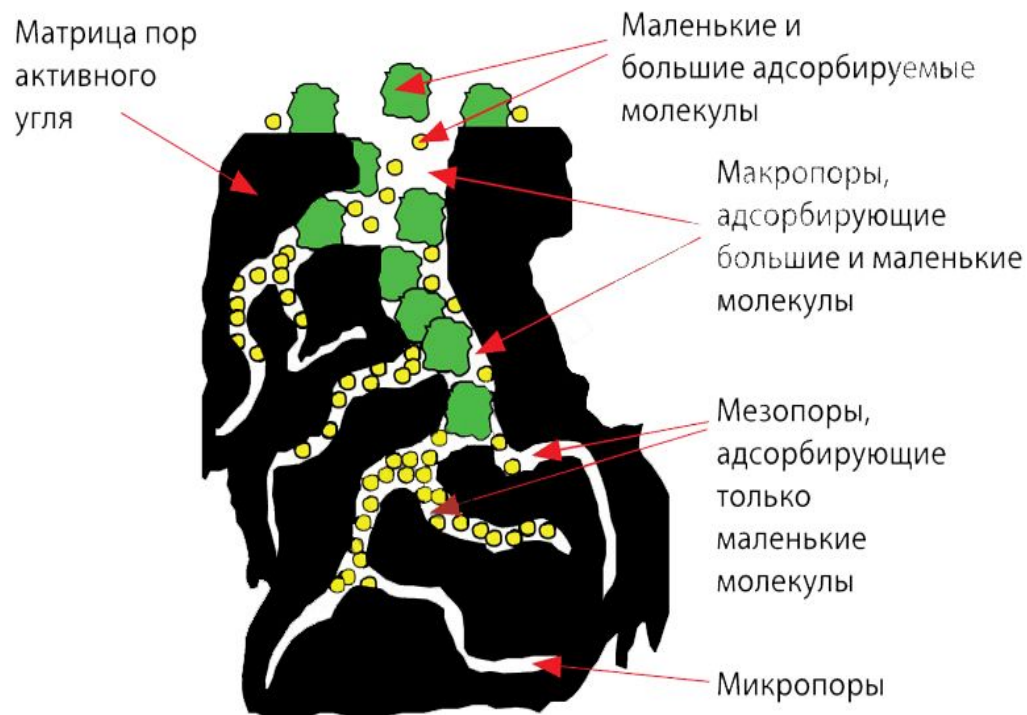


*Константу  $b$  можно определить графически, проведя касательную к изотерме адсорбции в точке  $C = 0$ .*

# Адсорбция газов на твердой поверхности

- Зависит от:
- 1) природы поверхности: *неполярные (гидрофобные) – сажа, актив. уголь, тальк; полярные (гидрофильные) – силикагель, алюмогель, глины, цеолиты.*

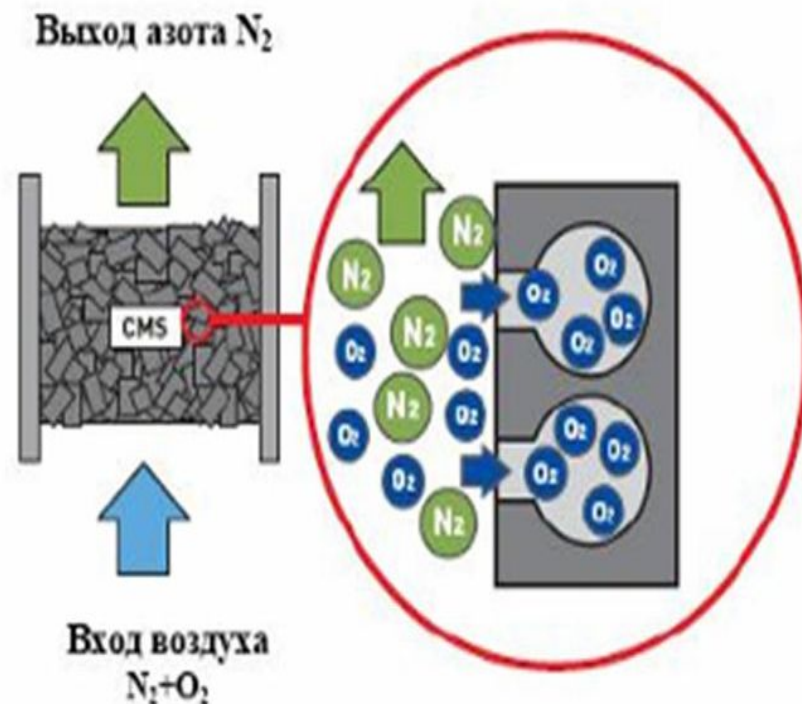
- 2) площади поверхности.  
*Адсорбент тем эффективнее, чем больше измельчение и пористость.*



Матрица пор активированного угля

- 3) природы поглощаемого газа или пара. *Лучше адсорбируется тот компонент, который легче сжижается.*

|                              |                |                |     |                |                 |                 |
|------------------------------|----------------|----------------|-----|----------------|-----------------|-----------------|
| Газ                          | H <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | CO  | O <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | NH <sub>3</sub> |
| T <sub>кип</sub> , К         | 14             | 77             | 83  | 90             | 195             | 240             |
| Г · 10 <sup>4</sup> , моль/г | 2,1            | 3,6            | 4,2 | 6,3            | 21              | 81              |



- 3) сродства. *Полярные вещества лучше адсорбируются на полярных адсорбентах.*
- 4) температуры. *С повышением t адсорбция газов уменьшается.*

## *Адсорбция из растворов*

молекулярная

ионная

Отличие от адсорбции газов – это **конкуренции** между **растворителем** и **растворенным веществом** за возможность адсорбироваться на поверхности твердого адсорбента.

# Молекулярная (неэлектролитов) адсорбция

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) **температуры**. При повышении  $t$  адсорбция веществ из растворов уменьшается.



- 4) природы поглощаемого вещества (адсорбтива):
- 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 больше  $r_{\text{иона}}$ , тем меньше адсорбция;*

Ионы одинакового заряда можно расположить в

**лиотропные ряды:**  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$

$\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{SCN}^- > \text{OH}^-$

~~уменьшение гидратации, усиление адсорбционных свойств~~ →

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

Уменьшение адсорбции

Катион  
Радиус, Пм

$\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$   
169 148 143 133 95 60

Уменьшение радиуса катиона

Уменьшение адсорбции

Анион  
Радиус, Пм

$\text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$   
257 216 195 181 136

Уменьшение радиуса аниона

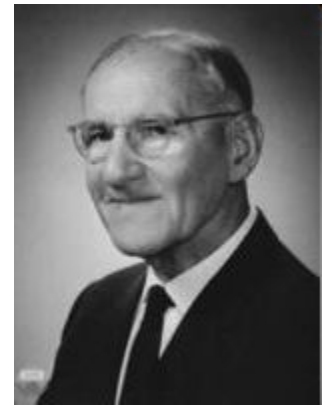


Фридрих Адольф  
Панет  
1887 – 1958

## 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  $\text{AgI}$  могут адсорбироваться  $\text{Ag}^+$  и  $\text{I}^-$ , а также изоморфные ионы:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ . 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.

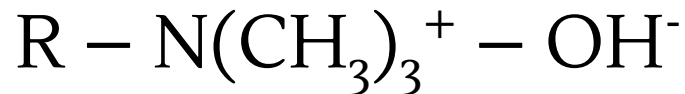




- **Катиониты** – нерастворимые многоосновные кислоты; обменивают катионы.



- **Аниониты** - нерастворимые многоатомные основания; они обменивают анионы.

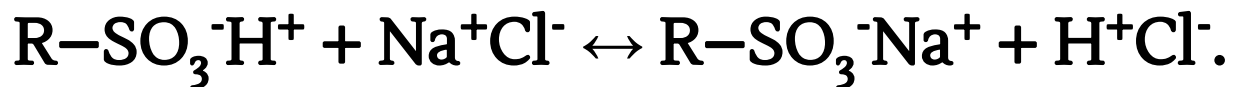


- **Амфортерные иониты** содержат и катионные и анионные обмениваемые группы.

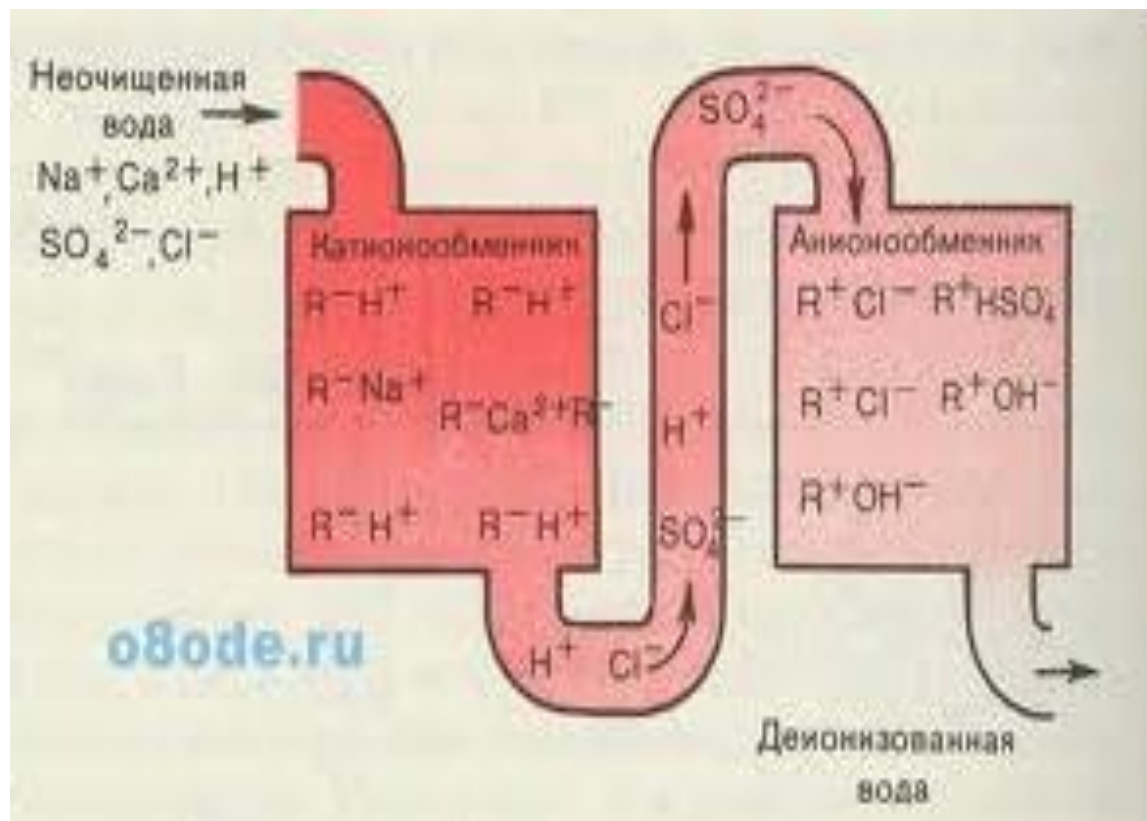
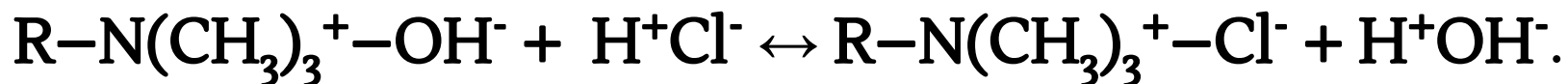




Пример схемы ионообменного процесса на катионите :



анионите:

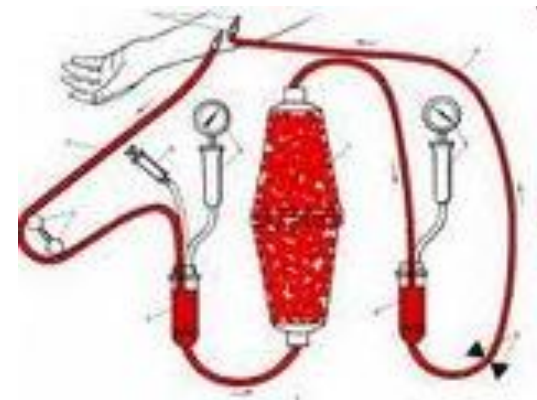


## Адсорбционные процессы, используемые в медицине



- **Адсорбционная терапия** применяется для удаления токсинов и вредных веществ из ЖКТ (адсорбенты:  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{AlPO}_4$  входят в состав алмагеля, фосфалюгеля и др.). Активированный уголь – адсорбент газов (при метеоризме), токсинов (при пищевых токсикоинфекциях), алкалоидов и солей тяжелых металлов (при отравлениях).

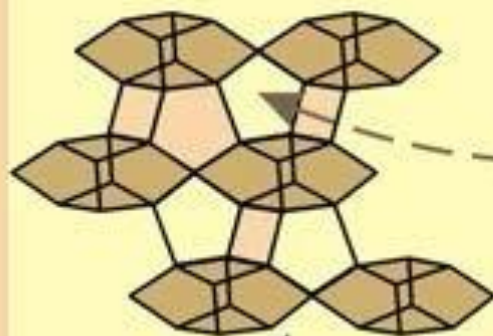
- **Гемосорбция** используется для удаления из крови крупных молекул токсических веществ, вирусов, бактерий (углеродные сорбенты, иммуносорбенты, ионообменные смолы).



## МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ «ЛИТОВИТА»

**ЖКТ**

Кальций  
Калий  
Натрий



сорбент

**Кровь**

Цезий  
Барий  
Стронций

Метан  
Аммиак  
Серо-  
водород

