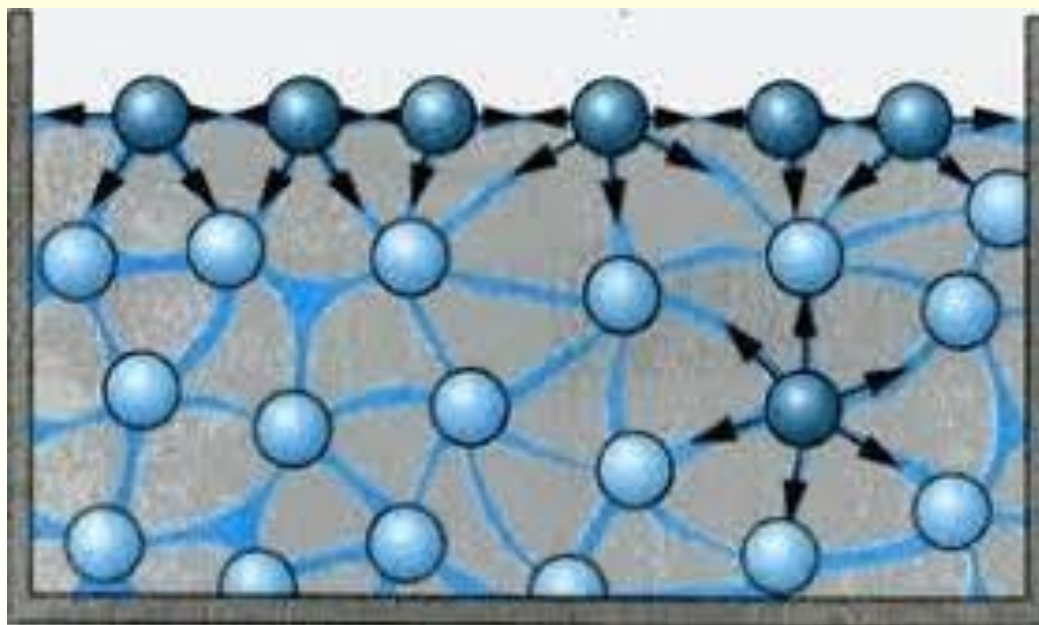


# *Поверхностные явления*



# ***Вопросы:***

- 1. Свободная поверхностная энергия. Сорбция. Адсорбция и её виды***
- 2. Адсорбция на неподвижной поверхности раздела фаз***
- 3. Адсорбция на подвижной поверхности раздела фаз. Поверхностное натяжение. ПАВ и ПИВ***
- 4. Адсорбция из растворов неэлектролитов. Смачивание***
- 5. Адсорбция из растворов электролитов***

# *1. Свободная поверхностная энергия. Сорбция. Адсорбция и её виды*

$$F = \sigma \cdot S$$

*свободная поверхностная энергия*

$\sigma$  – удельная свободная поверхностная энергия,  
[Дж/м<sup>2</sup>]

$S$  – площадь поверхности раздела фаз, [м<sup>2</sup>]

$$F = [(Дж \cdot м^2) / м^2] = [Дж]$$

*В зависимости от агрегатного состояния*

**Подвижная поверхность**

$$S \neq \text{const}$$

**Г-Ж, Ж-Ж**

**Неподвижная поверхность**

$$S = \text{const}$$

**Г-К, Ж-К**

**$\sigma$** -коэфф. поверхностного натяжения     **$\sigma$** -способность к смачиванию

*Самопроизвольно поверхностные явления могут протекать:*

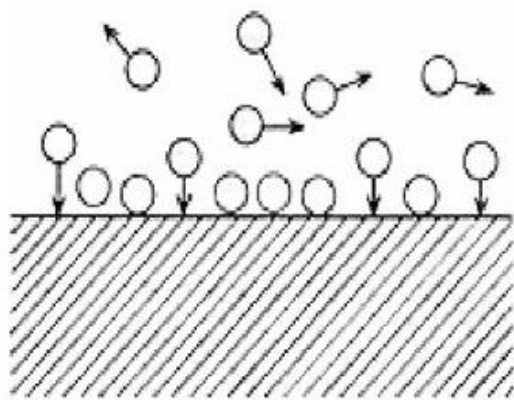
- 1) Если уменьшается  $\sigma$  (сорбция, смачивание, эмульгирование)
- 2) Если уменьшается  $S$  (коалесценция, коагуляция)

# Сорбция

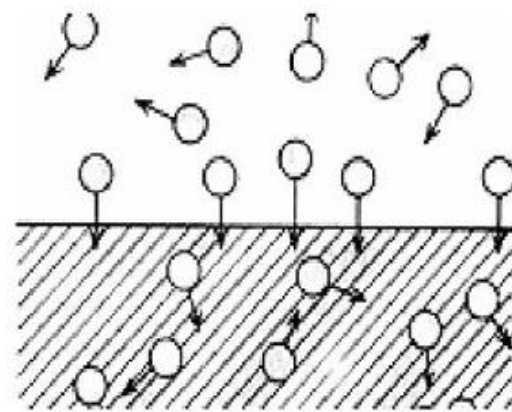
сорбент + сорбат  $\rightleftharpoons$  сорбционный комплекс

**Абсорбция** – поглощение вещества всей массой адсорбента.

Поверхность



Адсорбция

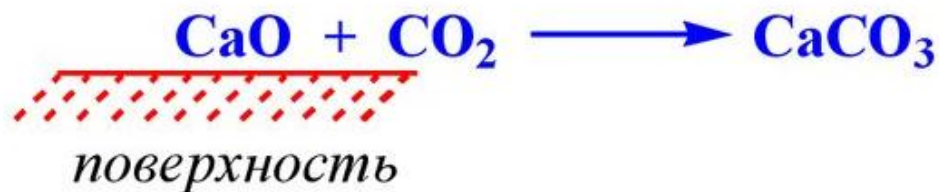


Абсорбция

# *Классификация адсорбции:*

- 1. Физическая и химическая*
- 2. Локализованная и нелокализованная*
- 3. Положительная и отрицательная*
- 4. Молекулярная и ионная*
- 5. На неподвижной и подвижной фазах*

**Хемосорбция** – процесс сорбции одного вещества другим, при котором происходит химическое взаимодействие.



## 2. Адсорбция на неподвижной поверхности раздела фаз

### Основные положения теории Лэнгмюра

1. Адсорбция происходит лишь на активных центрах поверхности.

Активные центры



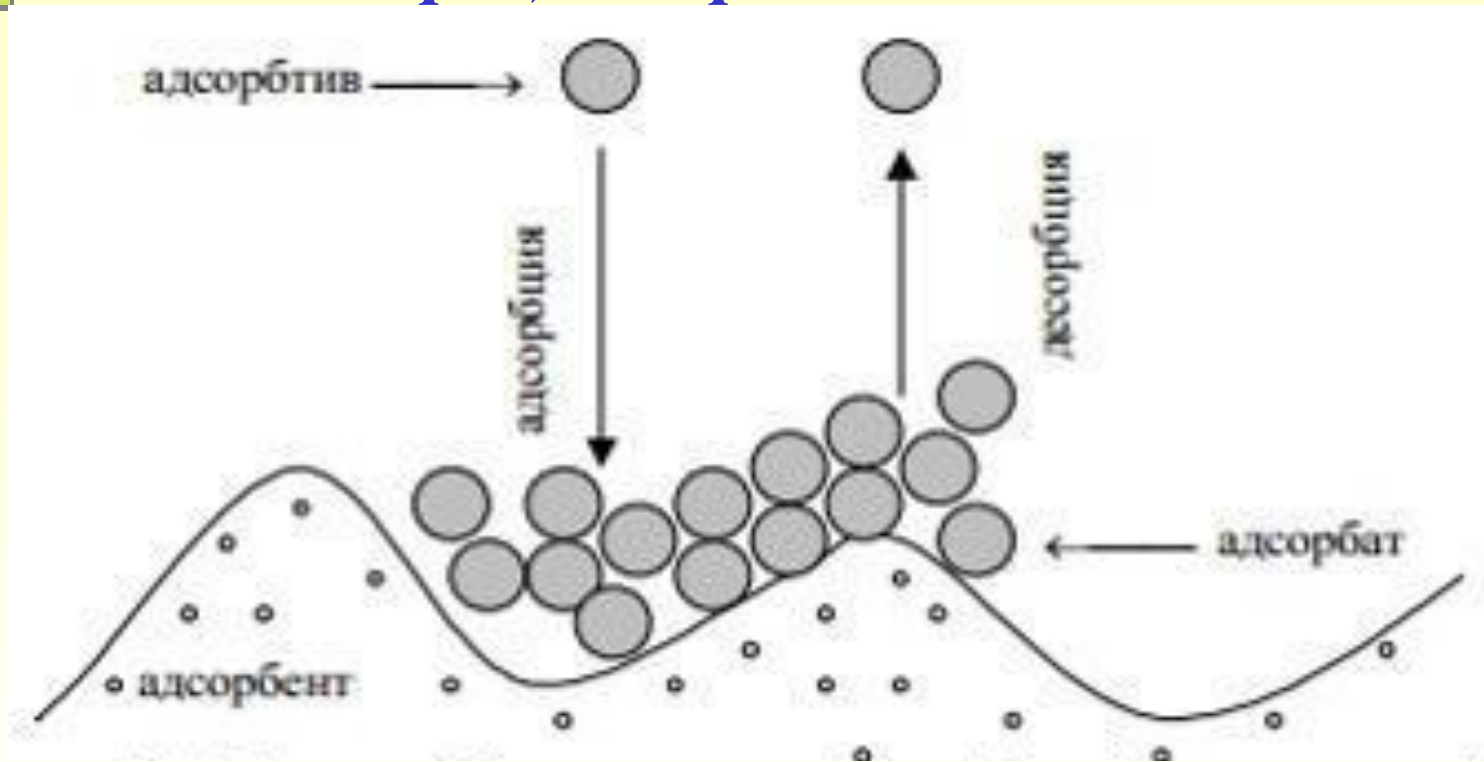
адсорбент

адсорбат

2. Адсорбция мономолекулярна

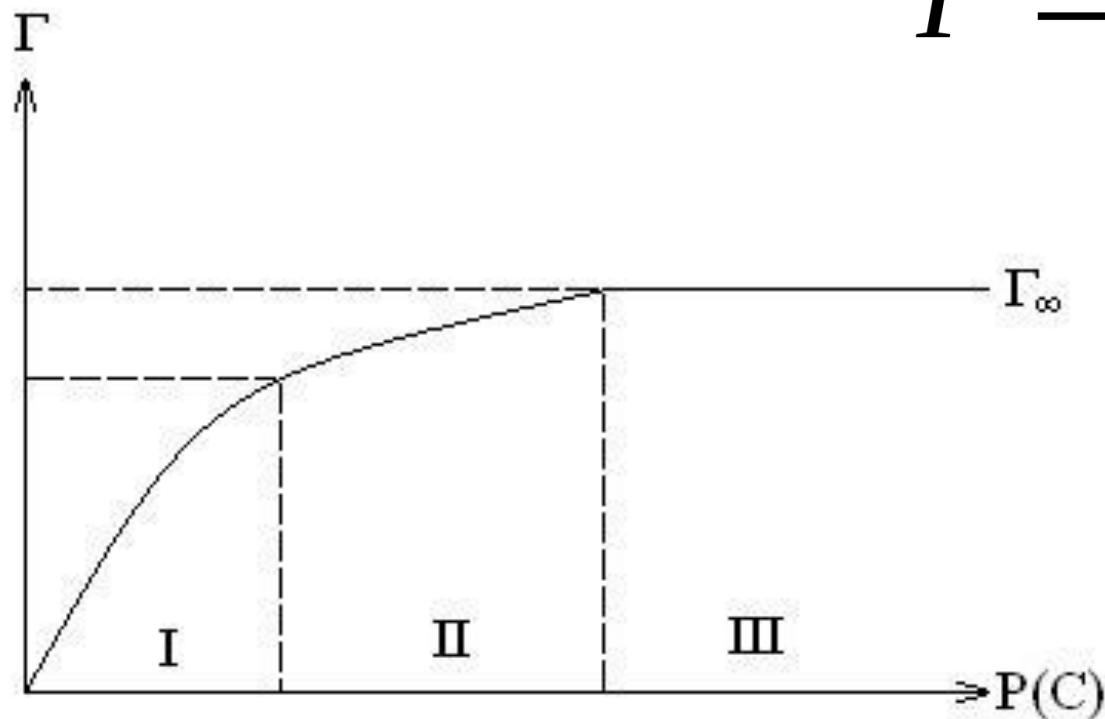


### 3. Адсорбция обратима и динамична

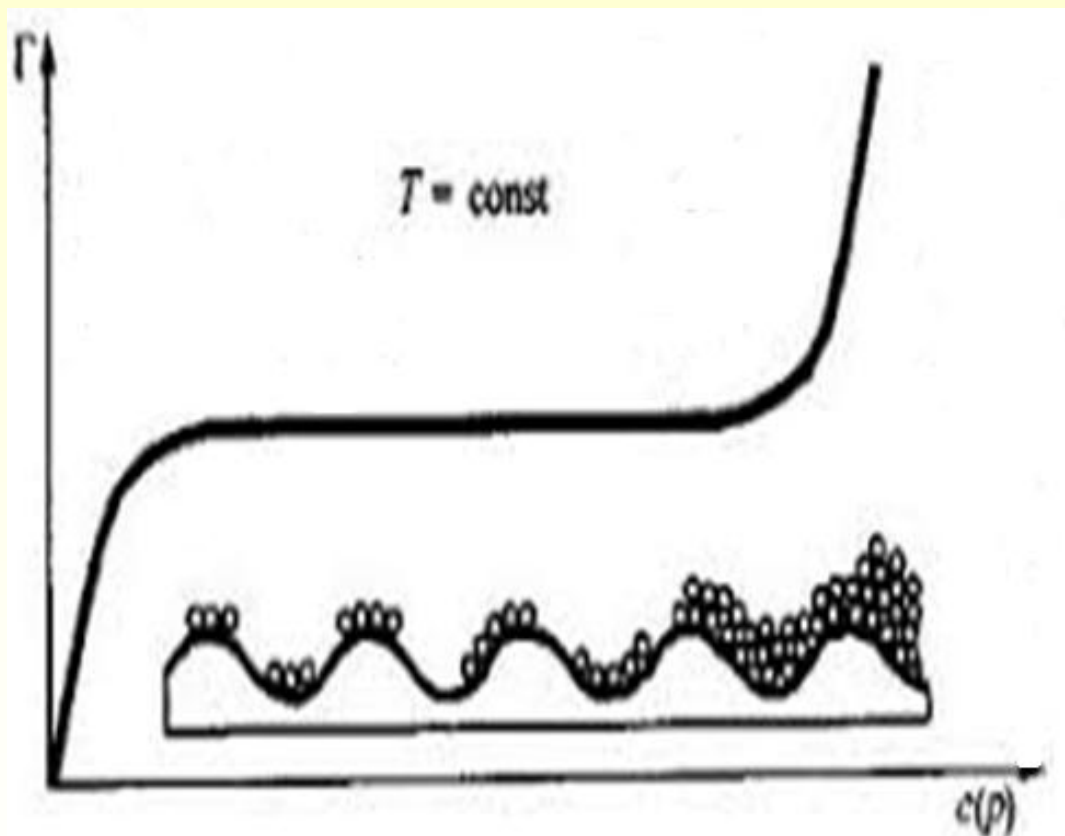


# Уравнение молекулярной адсорбции Лэнгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{c}{c + B}$$



# Теория Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ)



*При высоких  
концентрациях  
между  
адсорбированными  
молекулами  
начинается  
взаимодействие*

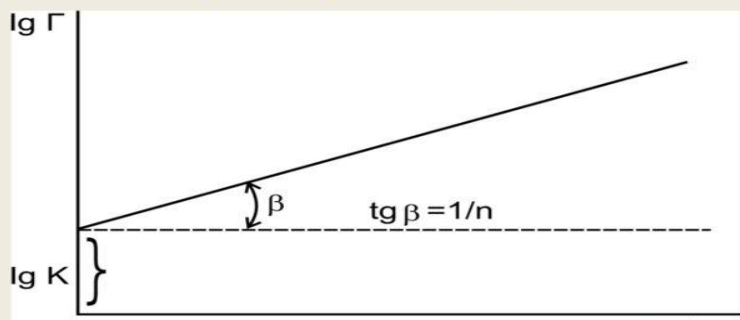
# Уравнение Фрэйндлиха

$$\Gamma = K \cdot C^{1/n}$$

$K$ ,  $1/n$  – эмпирические постоянные,  
т.е. на основе экспериментальных данных;  
 $C$  – равновесная концентрация вещества, моль/дм<sup>3</sup>;

**Графическое нахождение констант в уравнении Фрэйндлиха**

$$\lg \Gamma = \lg K + 1/n \lg C$$



- - предположил, что масса адсорбтива пропорциональна равновесной концентрации, возведенной в дробную степень

### *3. Адсорбция на подвижной поверхности раздела фаз. Поверхностное натяжение. ПАВ и ПИВ*

$$F = \sigma \cdot S \longrightarrow \sigma = F / S$$

- сила, приложенная по касательной к площади поверхности раздела и стремящаяся сократить эту поверхность;*
- избыток свободной поверхностной энергии отнесенный к площади поверхности раздела фаз.*

$$\sigma^0 = 72,75 \cdot 10^{-3} = [\text{Н/м}]$$

*В растворах поверхностное натяжение может меняться в зависимости от адсорбции растворенного вещества:*

1. **Поверхностно-активные вещества (ПАВ):** уменьшают  $\sigma$  растворителя.

$\sigma$  раствора  $<$   $\sigma$  растворителя;  $g > 0$ .

ПАВ: *спирты, органические кислоты, сложные эфиры, белки, холестерин, жиры, липиды, мыла.*

2. **Поверхностно-инактивные вещества (ПИВ):** увеличивают  $\sigma$  растворителя.

$\sigma$  раствора  $>$   $\sigma$  растворителя;  $g < 0$ .

ПИВ: *неорганические кислоты, основания, соли, глицерин,  $\alpha$  - аминокислоты.*

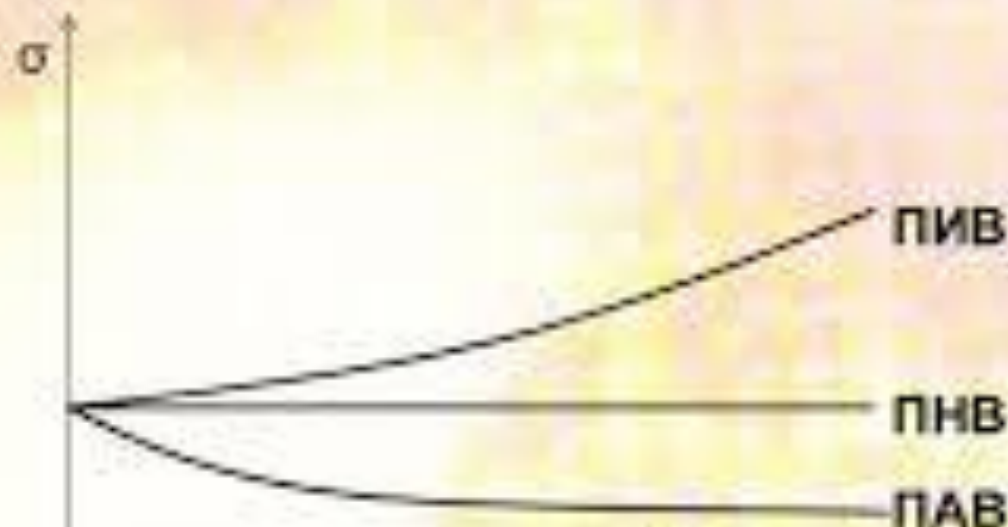
3. **Поверхностно-неактивные вещества (ПНВ):** не изменяют поверхностное натяжение растворителя.

$\sigma$  раствора  $=$   $\sigma$  растворителя;

ПНВ: *сахароза.*

## Изотерма поверхностного натяжения

Зависимость  $\sigma$  от концентрации растворенного вещества при постоянной температуре – изотерма поверхностного натяжения.



# Уравнение Гиббса

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$$

$$\Delta\sigma = \sigma_{p-ра} - \sigma_{p-ля}$$

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

$$\sigma_{p-ра} < \sigma_{p-ля}$$

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

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

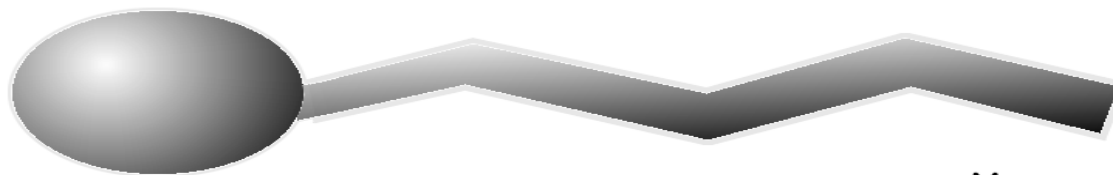
$$\sigma_{p-ра} > \sigma_{p-ля}$$

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

3. Поверхностно-неактивные в-ва  
(ПНВ)

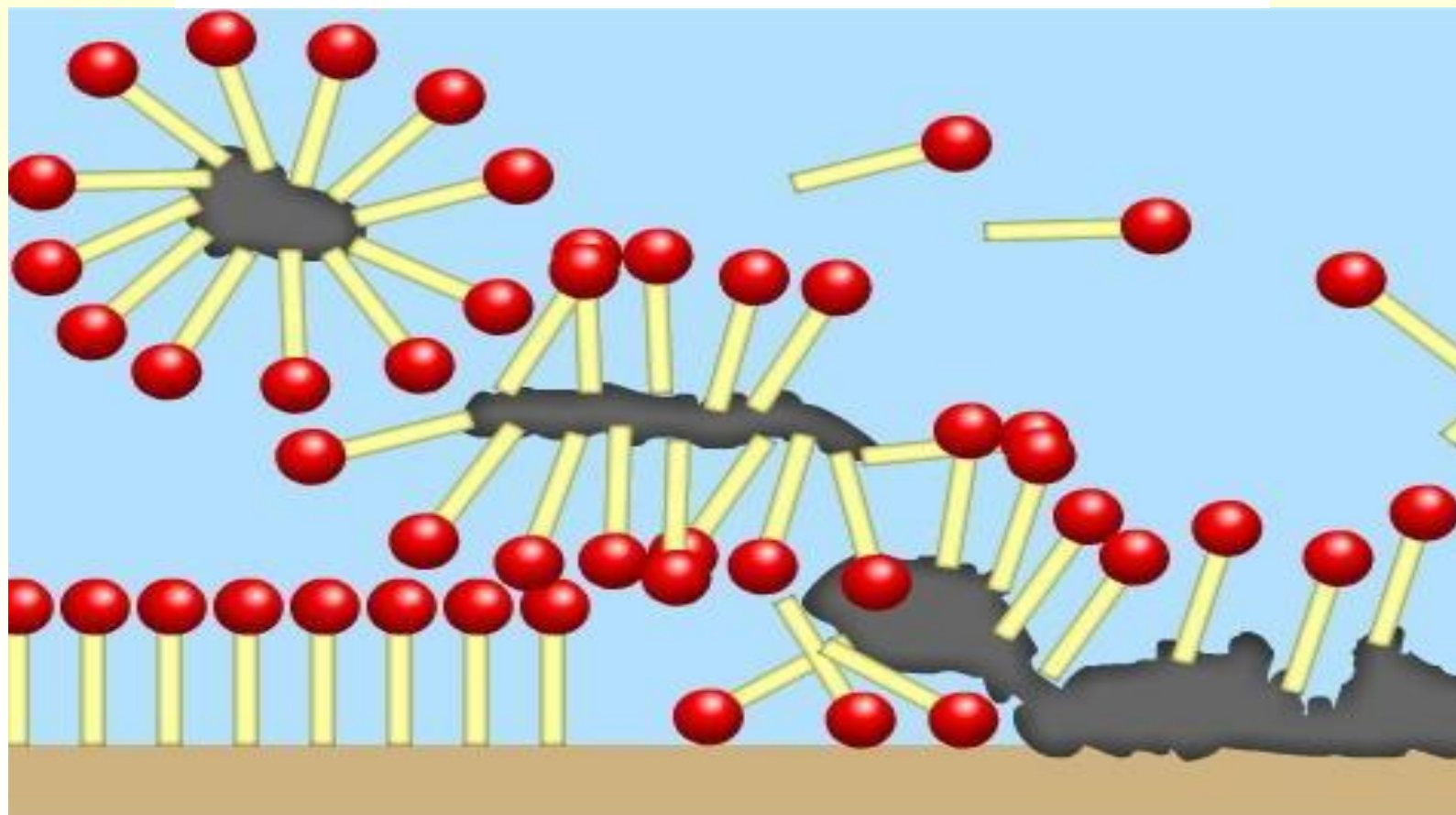
$$\sigma_{p-ра} = \sigma_{p-ля}$$

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



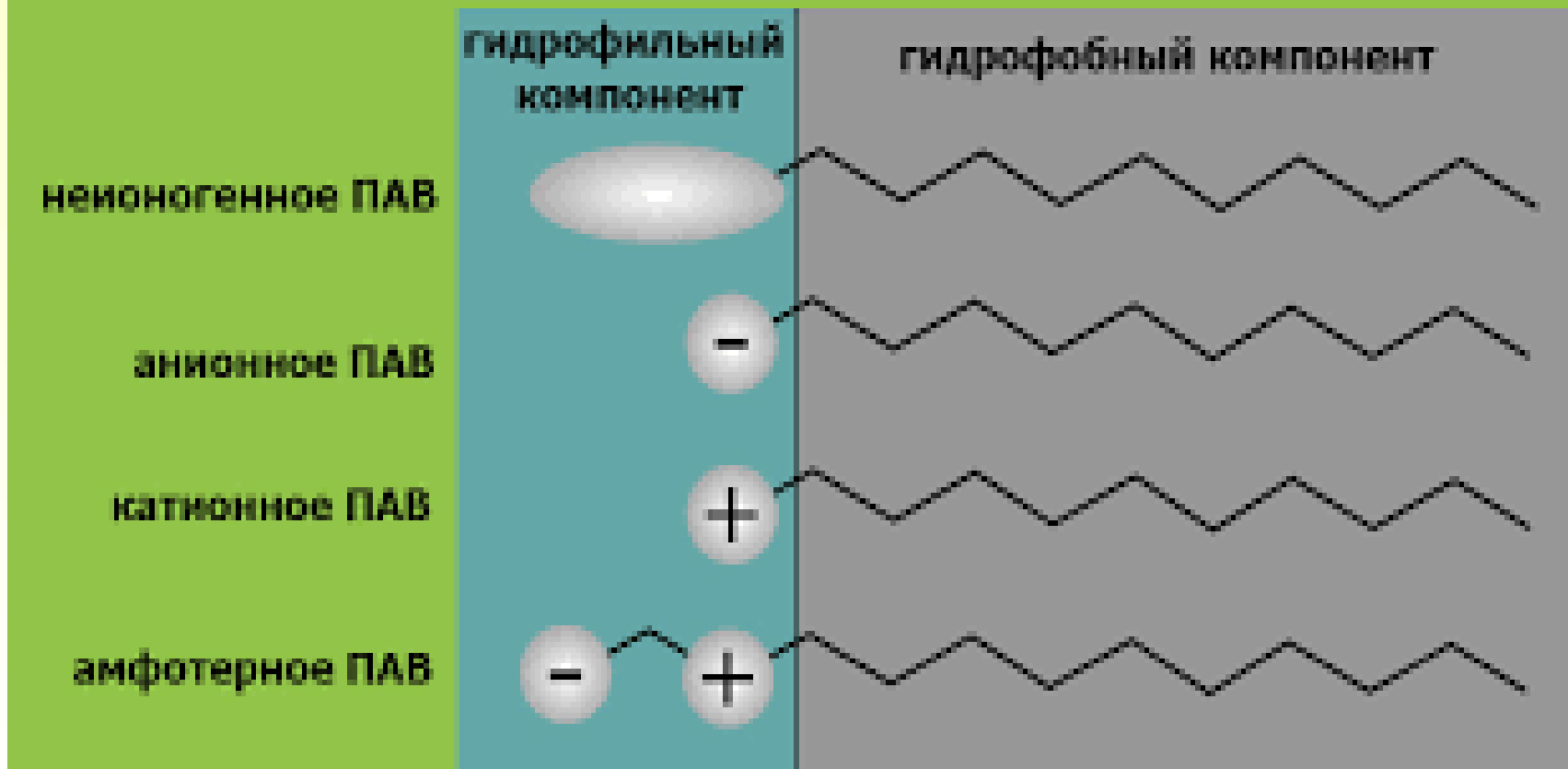
полярная  
«голова»

неполярный  
«хвост»



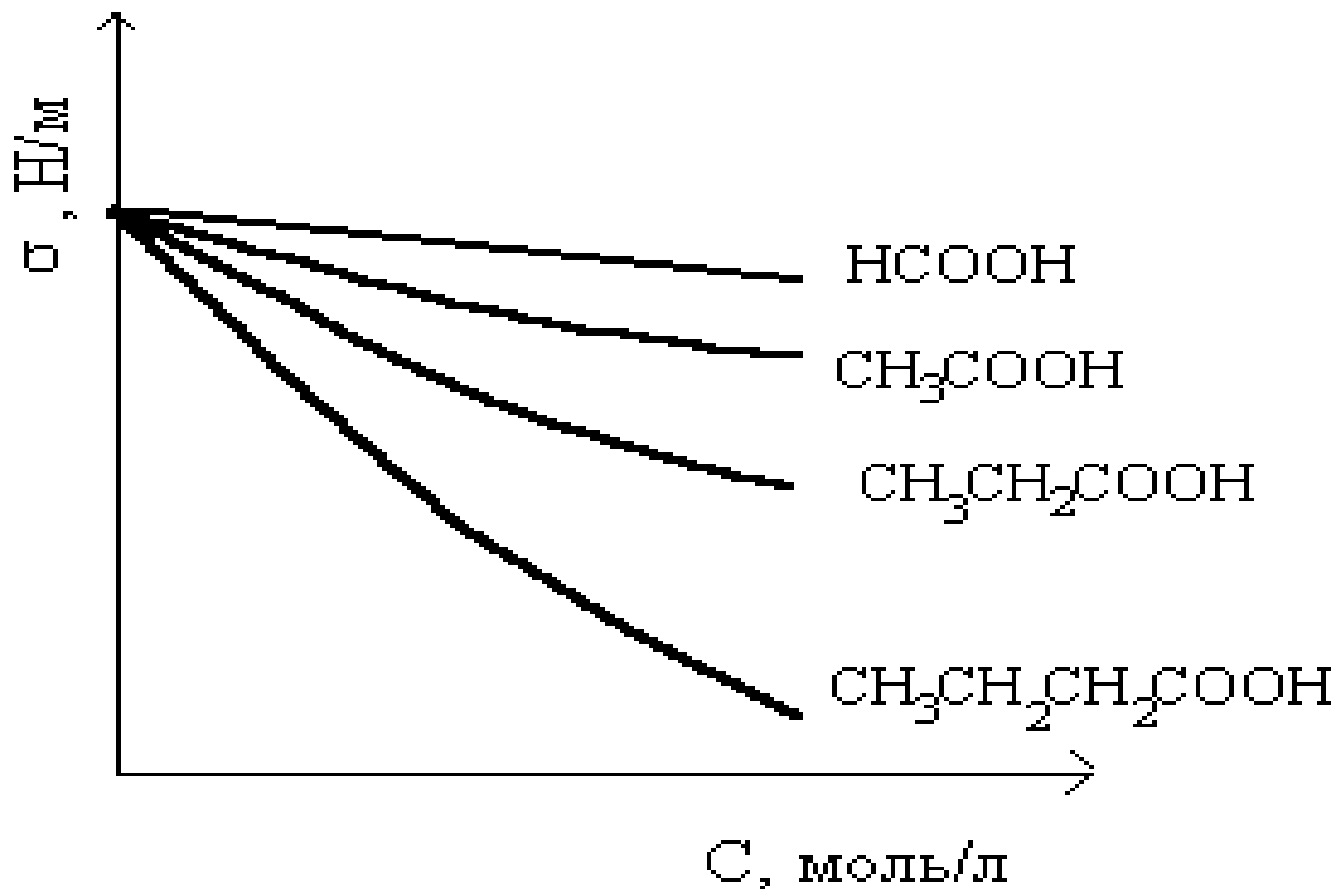
# Классификация ПАВ

## Поверхностно-активные вещества

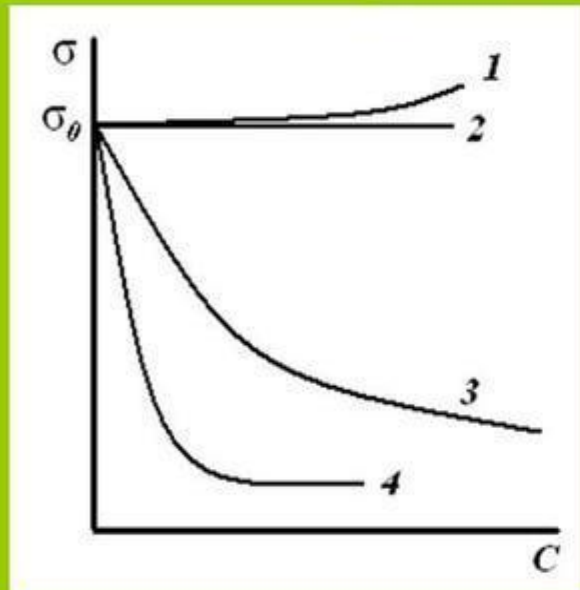


# Правило Дюкло-Траубе

для низкомолекулярных ПАВ



## Мицеллообразующие ПАВ



Молекулы коллоидных ПАВ состоят из большого гидрофобного углеводородного радикала и сильно гидратирующейся полярной группы (кривая 4).

Например:

стеариновая кислота  $C_{17}H_{35}COOH$ ,  
пальмитиновая кислота  $C_{15}H_{31}COOH$ ,  
олеиновая кислота  $C_{17}H_{33}COOH$ .

В растворах коллоидных ПАВ самопроизвольно образуются агрегаты из ориентированных молекул – мицеллы.

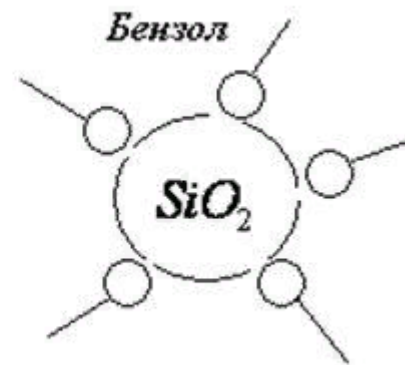
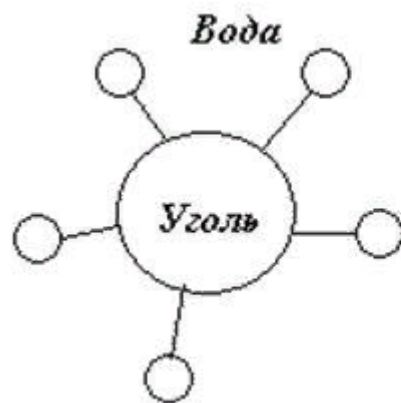
**Мицелла** - ассоциат дифильных молекул, лиофильные группы которых обращены к растворителю, а лиофобные группы собираются вместе, образуя ядро мицеллы.

## *4. Адсорбция из растворов неэлектролитов. Смачивание*

Твердые сорбенты делят на **гидрофильные** (глины, силикагели) и **гидрофобные** (угли, графит, тальк, парафин).

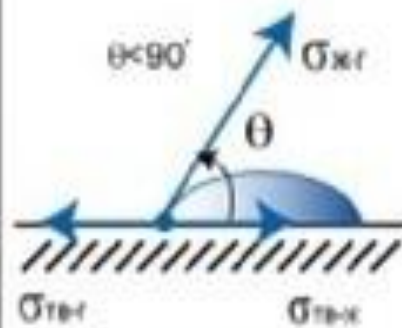
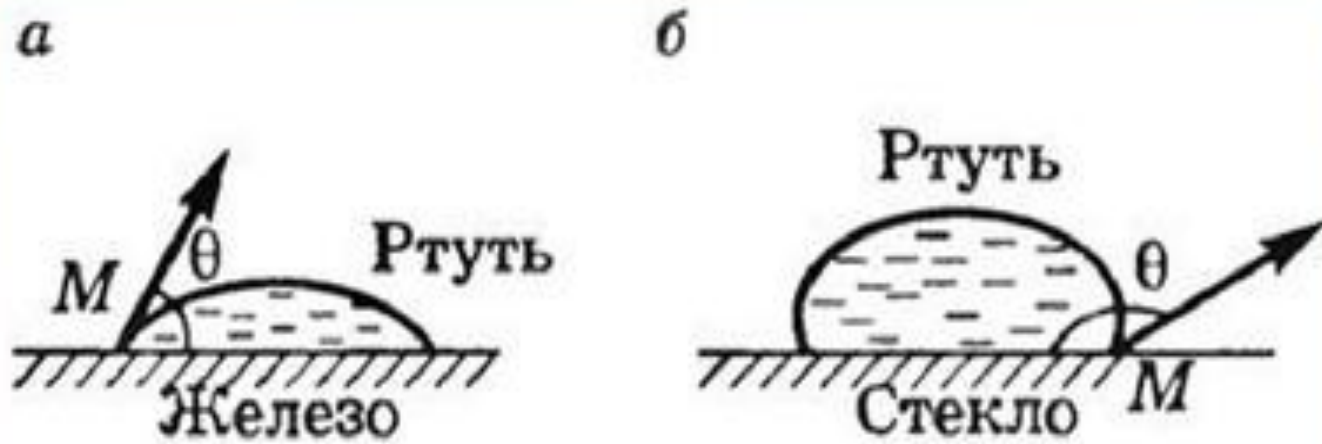
По принципу подобия на неполярных адсорбентах лучше адсорбируются неполярные вещества, **на полярных – полярные.**

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  $\Delta\Pi$  способность к адсорбции этих веществ возрастает.

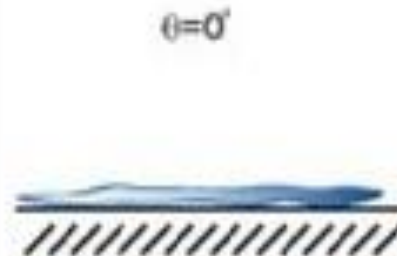
# Виды смачивания



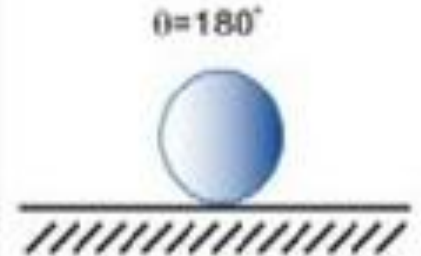
хорошее  
смачивание



плохое  
смачивание



полное  
смачивание



полное  
несмачивание

## 5. Адсорбция из растворов электролитов

### Адсорбция из растворов электролитов

#### Обменная

процесс обмена ионов между раствором и твердой фазой, при котором твердая фаза поглощает из раствора ионы какого-либо знака (катионы либо анионы) и вместо них выделяет в раствор эквивалентное число других ионов того же знака.

Пример: метод ионного обмена (ионообменная хроматография) предназначена для разделения веществ

#### Специфическая

На поверхности твердой фазы ионов какого-либо вида **не сопровождается** выделением в раствор эквивалентного числа других ионов того же знака; твердая фаза при этом приобретает электрический заряд. Поэтому группируется эквивалентное число ионов с противоположным зарядом, т.е. образуется **двойной электрический слой**.

#### Правило Пескова-Фаянса:

*На поверхности кристаллического твердого тела из раствора электролита специфически адсорбируется ион, способный достраивать его кристаллическую решетку или может образовывать с одним из ионов, входящим в состав кристалла, малорастворимое соединение.*

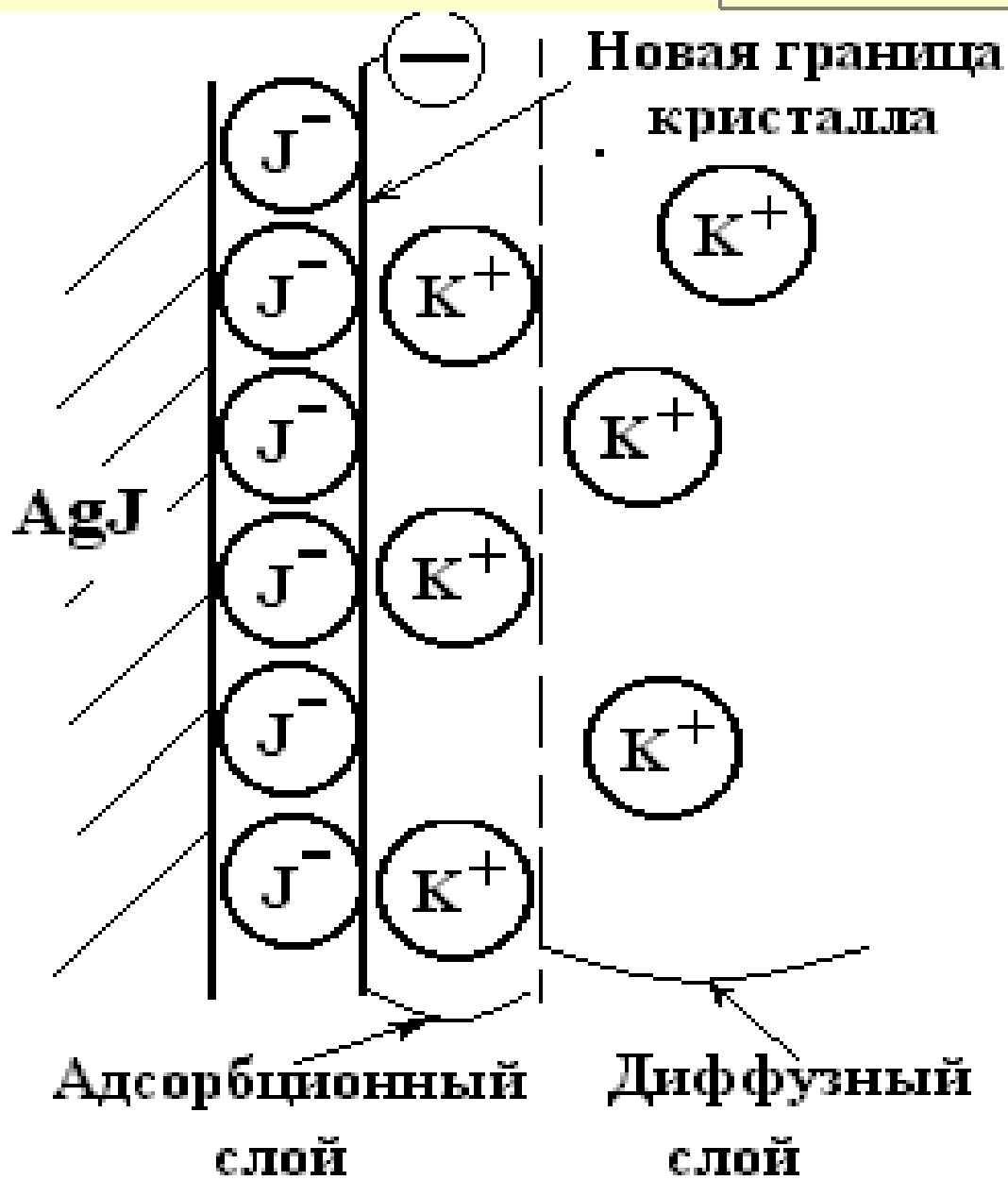
Адсорбция ионов из растворов может происходить как на незаряженной (электронейтральной), так и на заряженной поверхности твердого тела. В первом случае адсорбция имеет химическую (**хемосорбция**), во втором – физическую природу (**физ. сорбция**).

**Правило Фаянса-Панета:** адсорбироваться на твердой незаряженной поверхности вещества могут те ионы, которые:

- 1) входят в состав этого вещества;
- 2) изоморфны (подобны по строению) ионам, входящим в состав этого вещества;
- 3) способны образовывать с ионами вещества труднорастворимые соединения

***AgCl:***

- 1)  $Ag^+$ ,  $Cl^-$  ( $AgNO_3$ ,  $KCl$ )
- 2)  $Cu^+$ ,  $Br^-$  ( $CuNO_3$ ,  $NaBr$ )
- 3)  $Pb^{2+}$ ,  $S^{2-}$  ( $Pb(NO_3)_2$ ,  $K_2S$ )



## Обменная адсорбция

- Вытеснение одного сорбтива другим более сильным сорбтивом

Ионообменная – замена на адсорбенте одного иона другими ионами, содержащимися в растворе

- **Аниониты** – ионообменные вещества, обменивающиеся анионами ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{OH}$ )
- **Катиониты** – ионообменные вещества, обменивающиеся катионами ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ )

# *Уравнение Никольского-Гапона*

$$\frac{g_1^{1/z_1}}{g_2^{1/z_2}} = K \frac{a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2}}$$