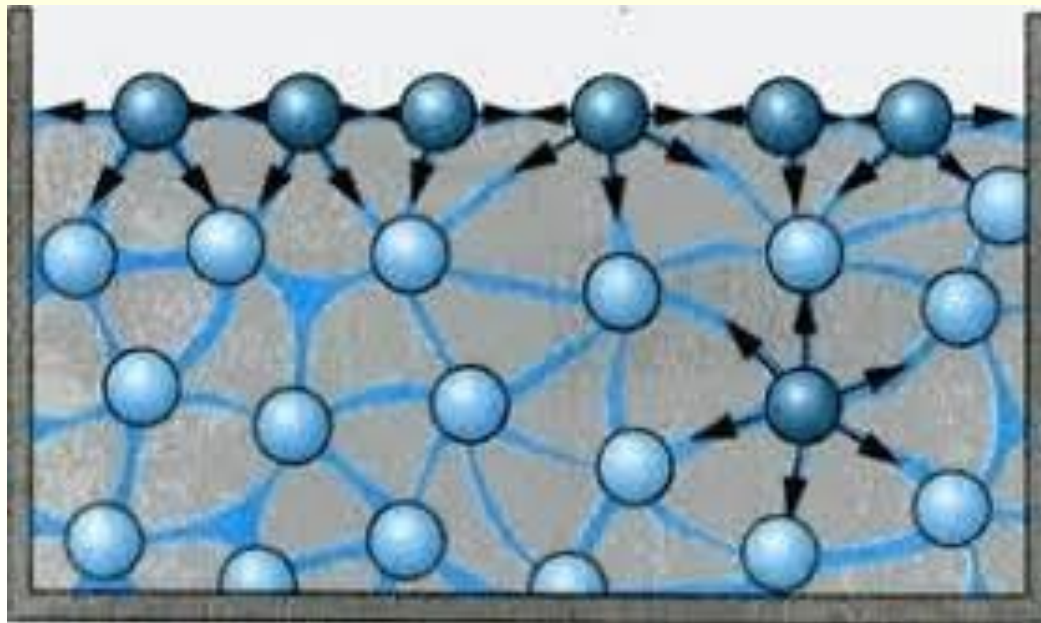


Поверхностные явления



***ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ –
совокупность процессов, происходящих на
границе раздела фаз***

- ❖ **Поверхностное натяжение**
- ❖ **Сорбция**
- ❖ **Адгезия и когезия**
- ❖ **Смачивание и растекание**
- ❖ **Образование двойного электрического слоя**
- ❖ **Коррозия**

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

σ – *удельная свободная поверхностная энергия*, которая равна работе образования единицы поверхности раздела и **зависит** от **природы** контактирующих фаз и **температуры**, [Дж/м²]

S – *площадь поверхности раздела фаз*, [м²]

$$F = [(Дж \cdot м^2) / м^2] = [Дж]$$

В зависимости от агрегатного состояния

Подвижная поверхность

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

Г-Ж, Ж-Ж

Неподвижная поверхность

$$S = \text{const}$$

Г-К, Ж-К

σ -коэфф. поверхностного натяжения **σ** -способность к смачиванию

Самопроизвольно поверхностные явления могут протекать:

- 1) Если уменьшается σ (сорбция, смачивание, эмульгирование)
- 2) Если уменьшается S (коалесценция, коагуляция)

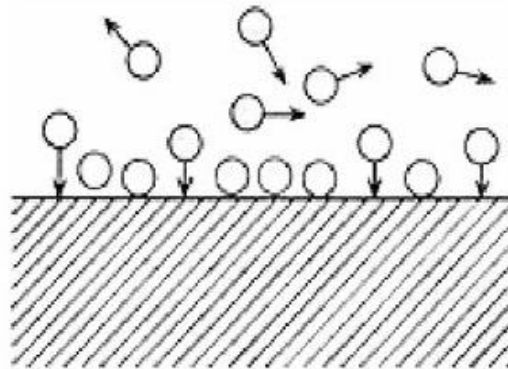
Сорбция

сорбент + сорбат \rightleftharpoons сорбционный комплекс

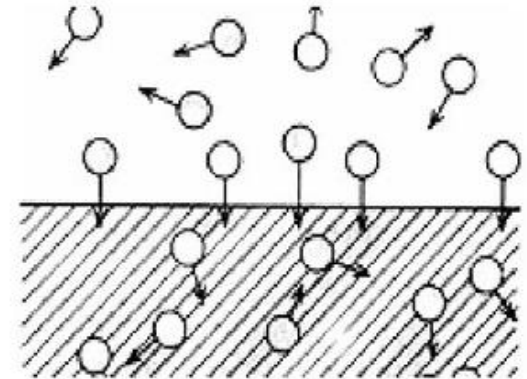
Адсорбция – поглощение вещества **поверхностью сорбента**

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

Поверхность



Адсорбция



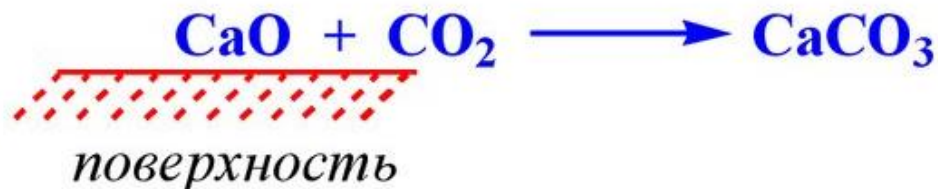
Абсорбция

Классификация адсорбции:

1. В зависимости от природы сил, действующих между адсорбентом и адсорбтивом

<i>Физическая</i>	<i>Химическая</i>
Силы Ван-дер-Ваальса	Силы химических реакций
энергия 4-40 кДж/моль	энергия 40-400 кДж/моль
обратима	необратима
неспецифична	специфична
экзотермична	эндотермична
требуется понижения t	требуется повышения t

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



2. *Локализованная и нелокализованная*
3. *Положительная и отрицательная*
4. *Молекулярная и ионная*
5. *На неподвижной и подвижной фазе*

$$\Gamma = n/S$$

МОЛЬ/М²

$$\Gamma = n/m$$

МОЛЬ/КГ

2. Адсорбция на неподвижной поверхности раздела фаз

Основные положения теории Лэнгмюра

1. Адсорбция происходит лишь на активных центрах поверхности.

Активные центры



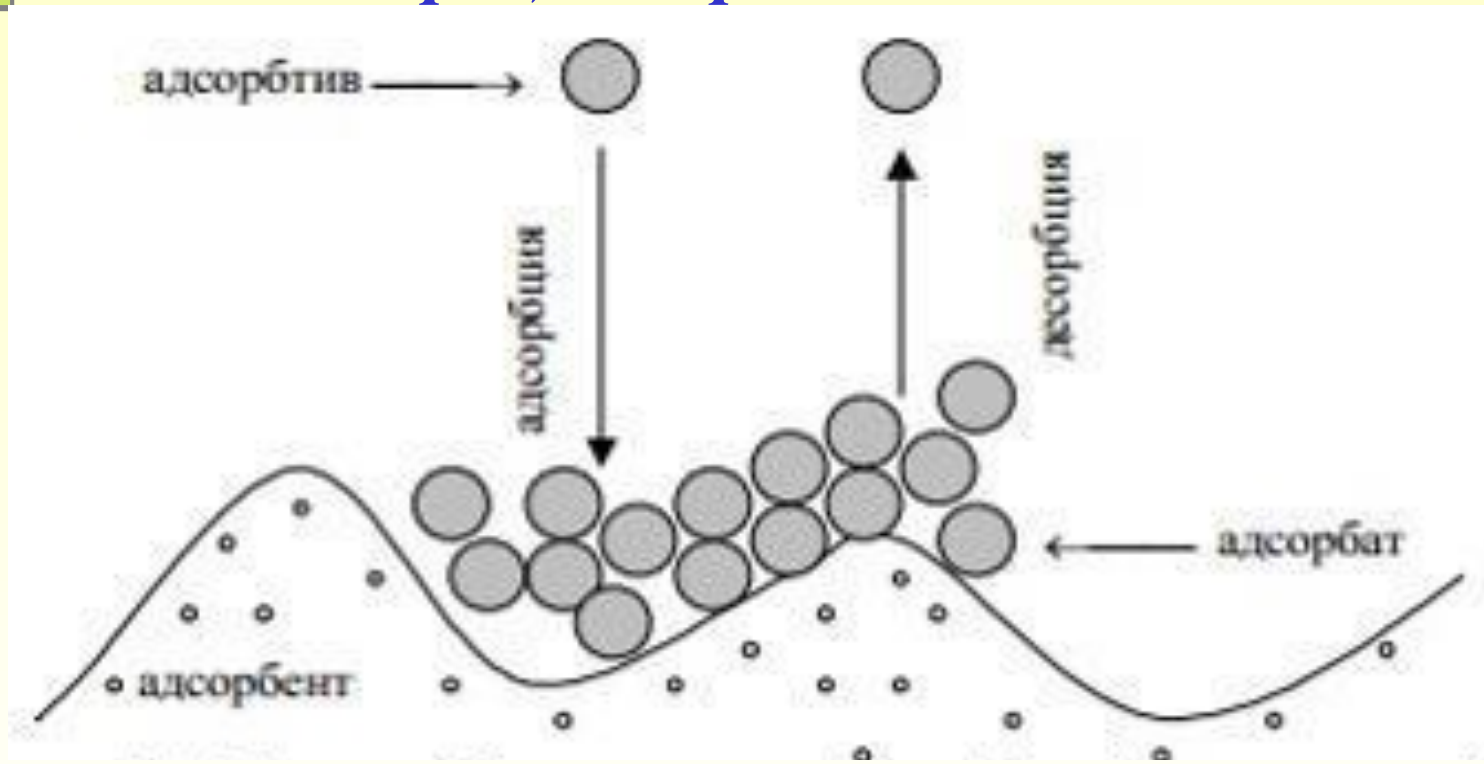
адсорбент

адсорбат



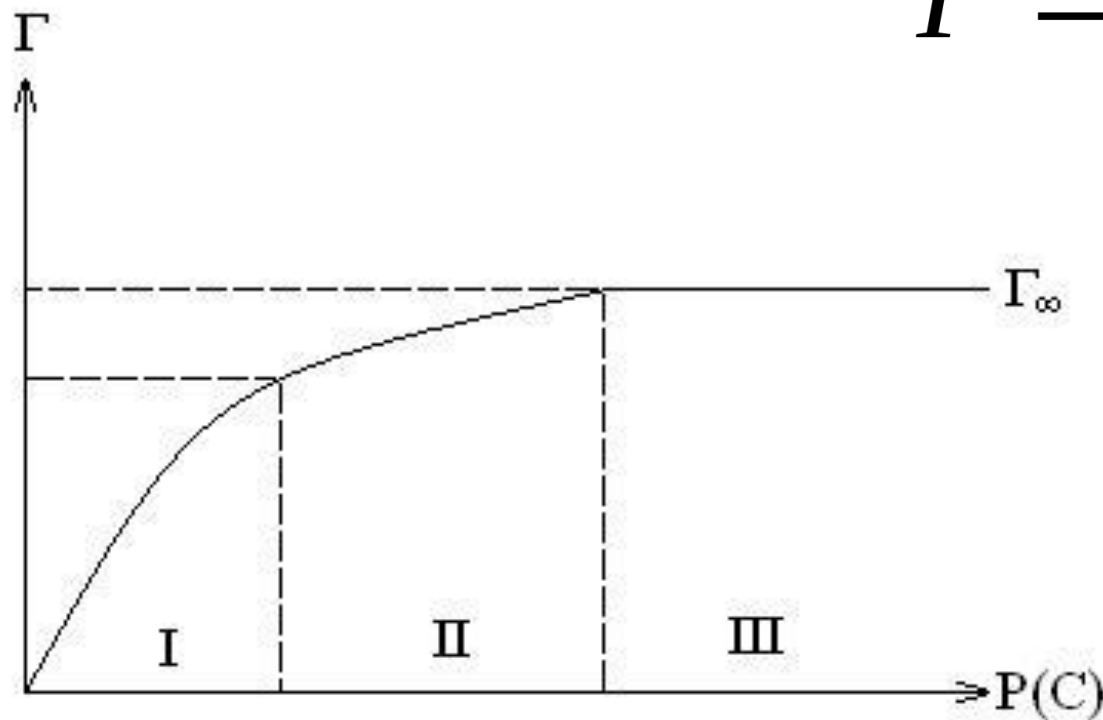
2. Адсорбция мономолекулярна

3. Адсорбция обратима и динамична

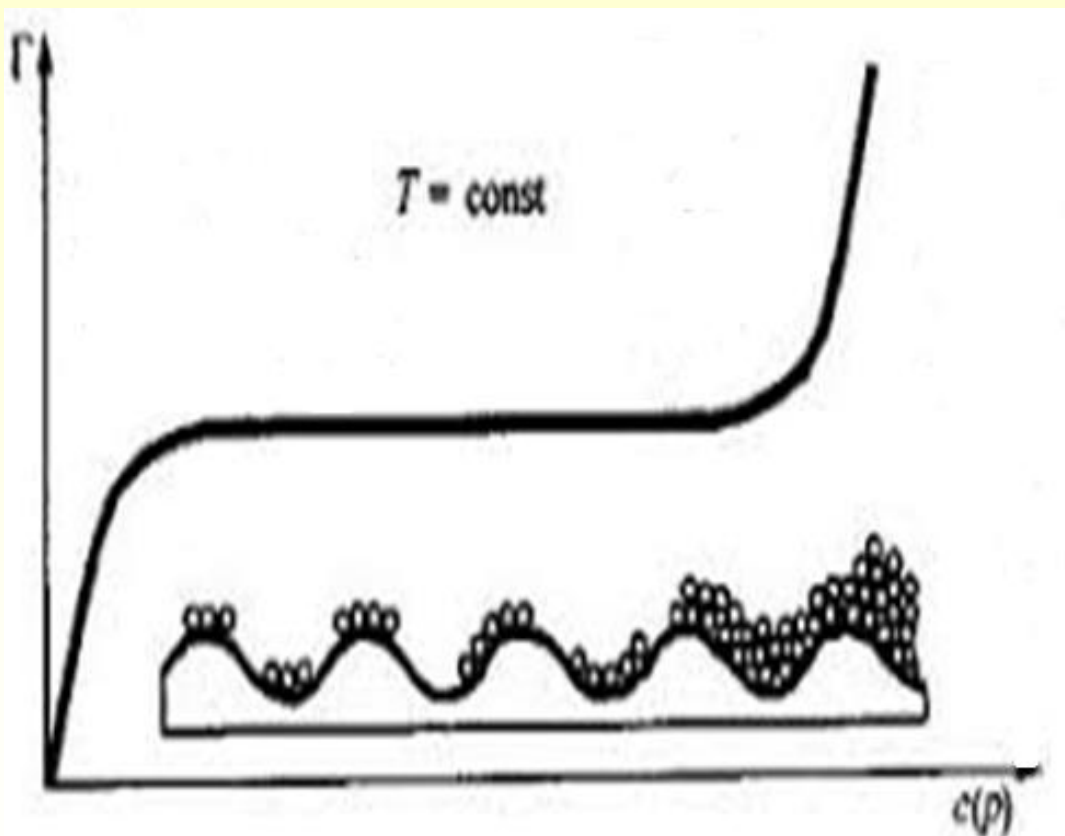


Уравнение молекулярной адсорбции Лэнгмюра

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



Теория Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ)



*При высоких
концентрациях
между
адсорбированными
молекулами
начинается
взаимодействие*

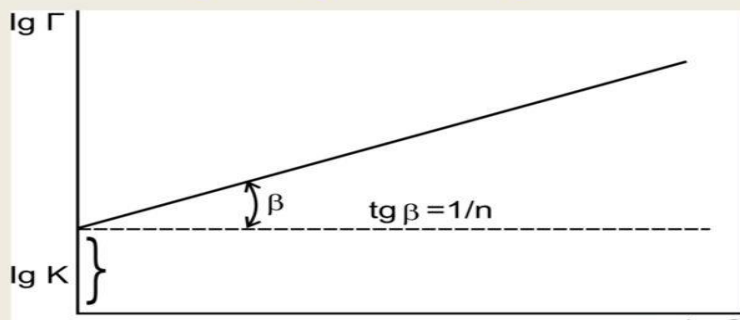
Уравнение Фрэйндлиха

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

K , $1/n$ – эмпирические постоянные,
т.е. на основе экспериментальных данных;
 C – равновесная концентрация вещества, моль/дм³;

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 σ растворителя.

σ раствора $<$ σ растворителя; $g > 0$.

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

- 2. Поверхностно-инактивные вещества (ПИВ):** увеличивают σ растворителя.

σ раствора $>$ σ растворителя; $g < 0$.

ПИВ: *неорганические кислоты, основания, соли, глицерин, α - аминокислоты.*

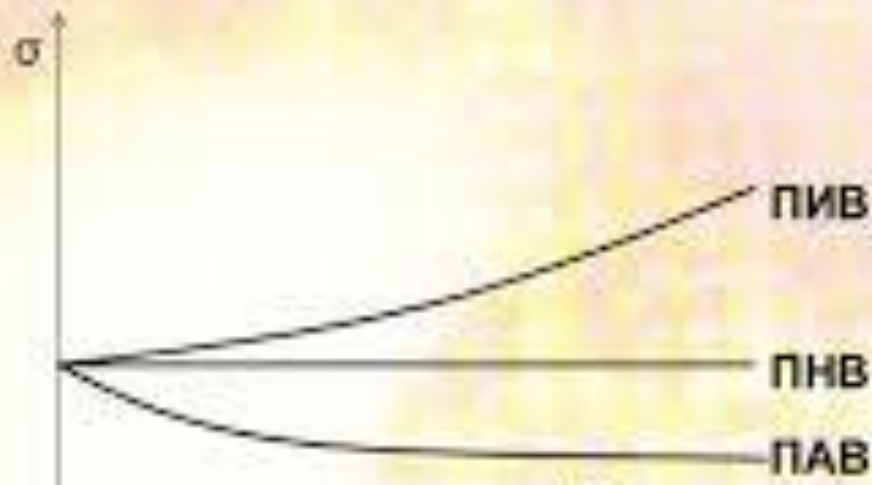
- 3. Поверхностно-неактивные вещества (ПНВ):** не изменяют поверхностное натяжение растворителя.

σ раствора $=$ σ растворителя;

ПНВ: *сахароза.*

Изотерма поверхностного натяжения

Зависимость σ 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) ↓ σ

$$\sigma_{p-ра} < \sigma_{p-ля}$$

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

2. Поверхностно-инактивные в-ва
(ПИВ) ↑ σ

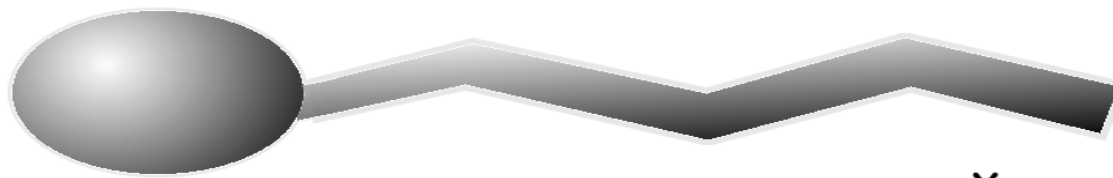
$$\sigma_{p-ра} > \sigma_{p-ля}$$

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

3. Поверхностно-неактивные в-ва
(ПНВ)

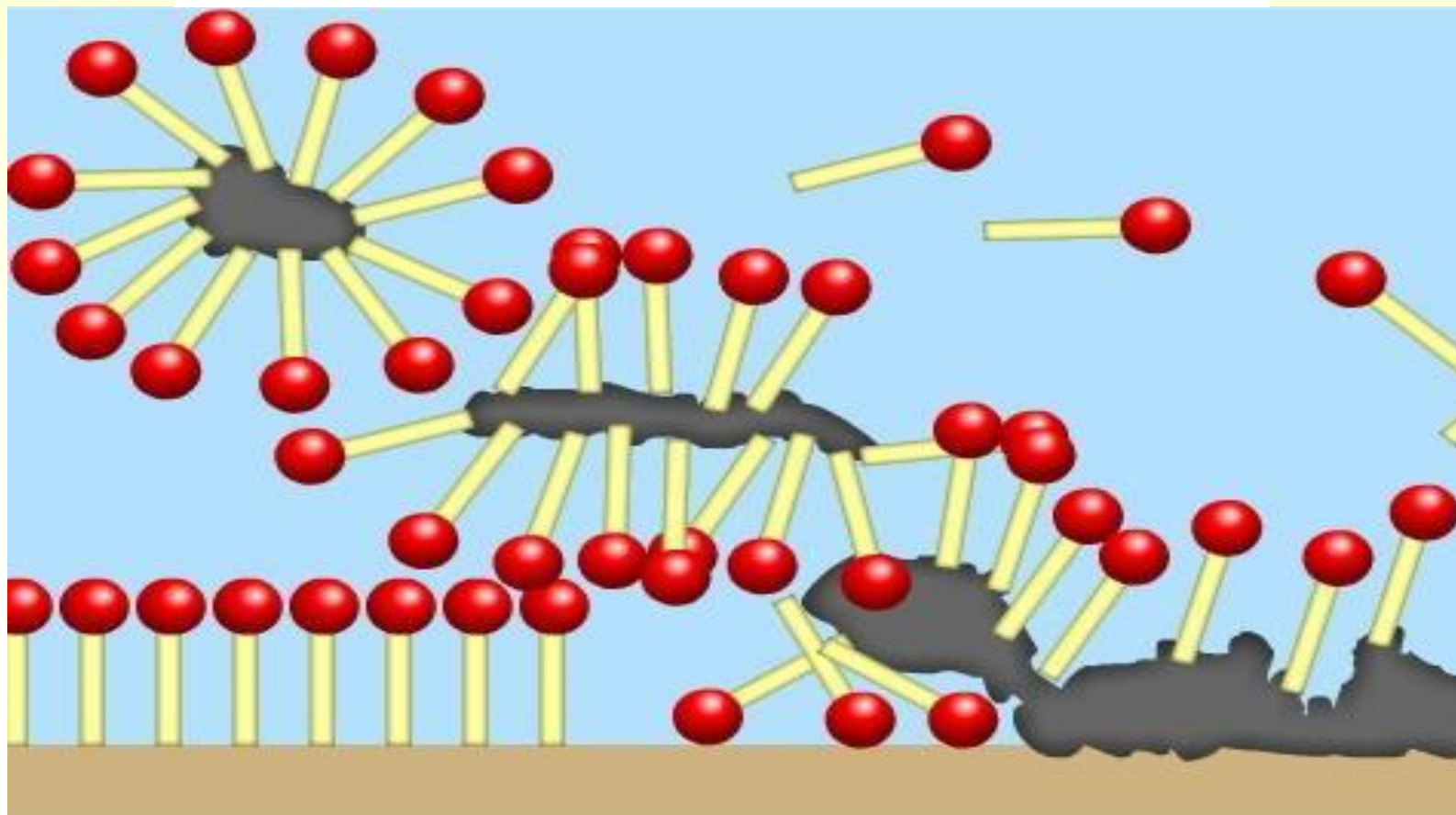
$$\sigma_{p-ра} = \sigma_{p-ля}$$

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



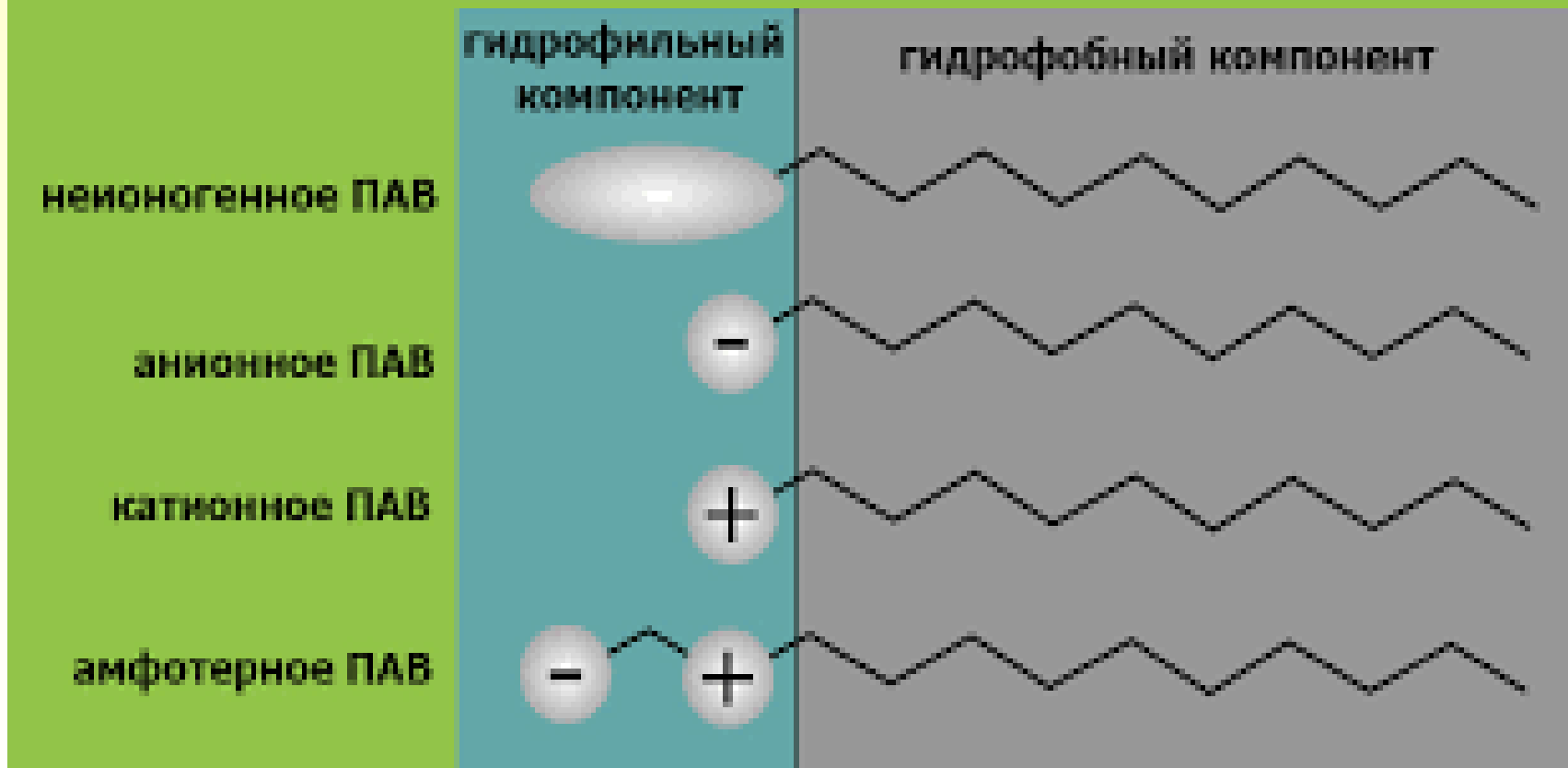
полярная
«голова»

неполярный
«хвост»



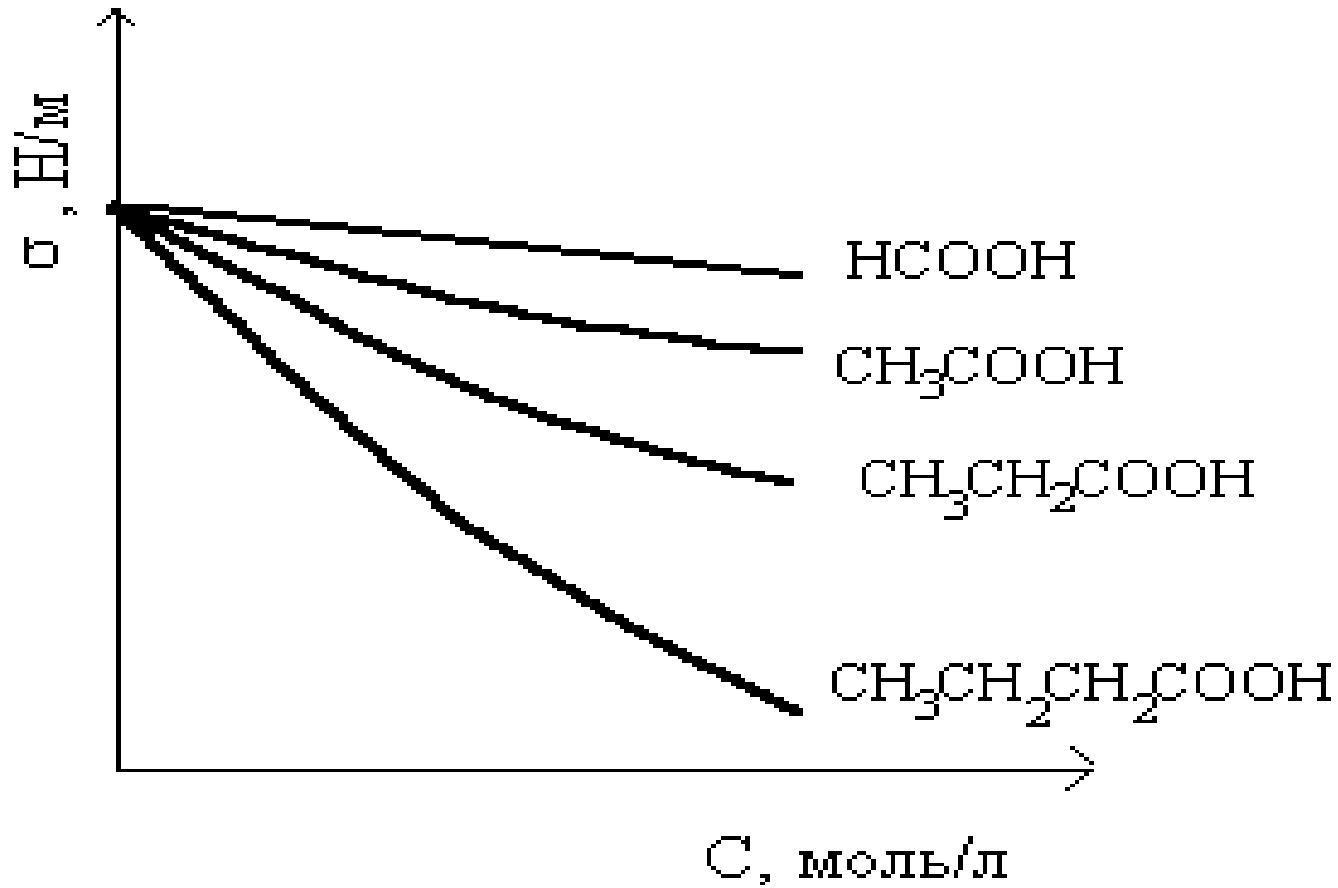
Классификация ПАВ

Поверхностно-активные вещества

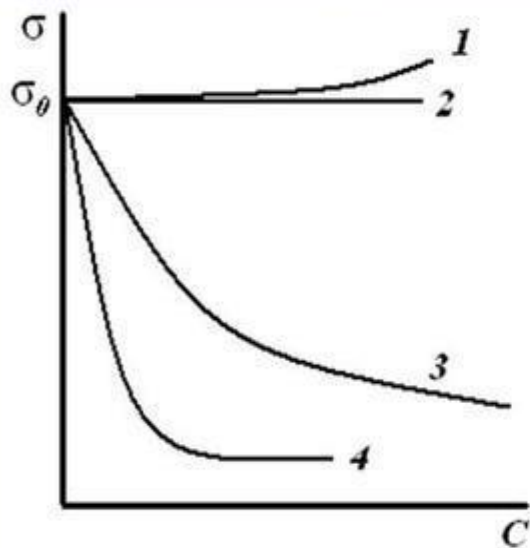


Правило Дюкло-Траубе

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.

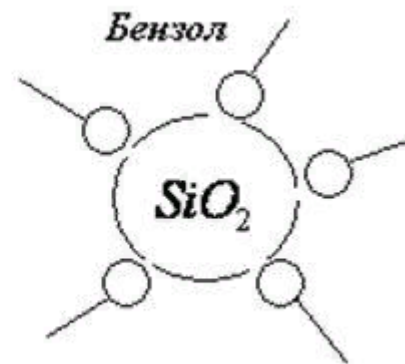
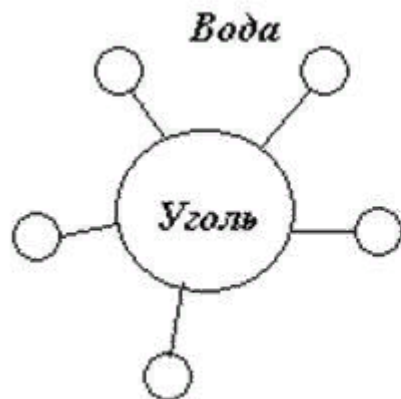
4. Адсорбция из растворов неэлектролитов. Смачивание

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**.

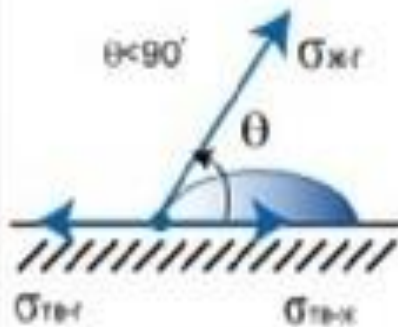
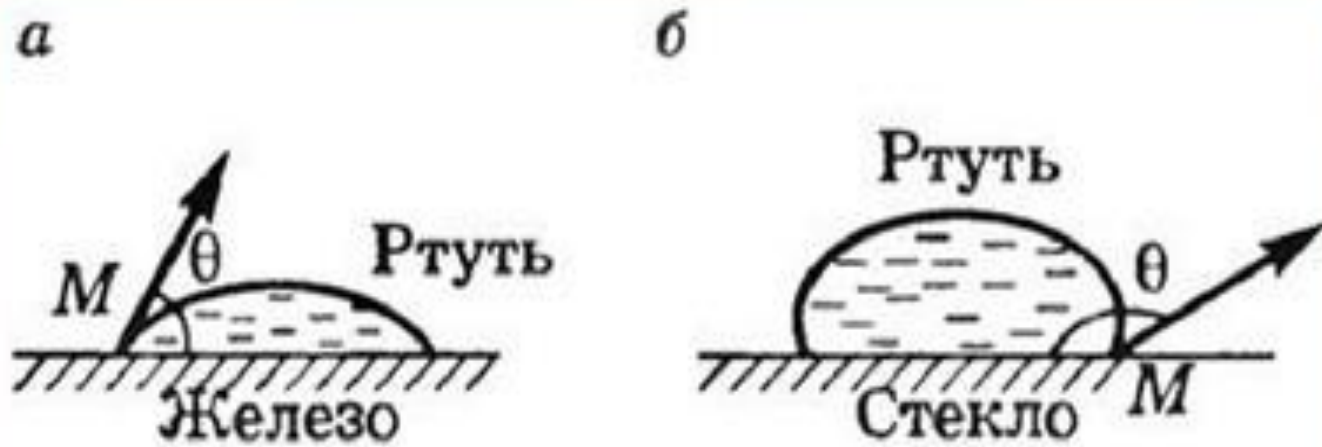
*Чем **хуже** данный растворитель смачивает поверхность адсорбента и чем **хуже** растворяется вещество, тем **лучше** будет происходить адсорбция растворенного вещества*

а) **Правило Шилова**: чем больше растворимость вещества в растворителе, тем хуже оно адсорбируется на адсорбенте.

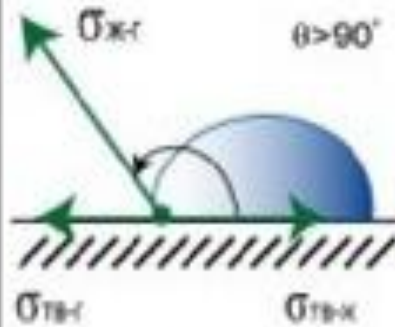


б) **Правило Ребиндера**: на поверхности раздела фаз лучше адсорбируются те вещества, при адсорбции которых происходит выравнивание соприкасающихся фаз, причем с увеличением $\Delta\P$ способность к адсорбции этих веществ возрастает. *(Π -полярность)*

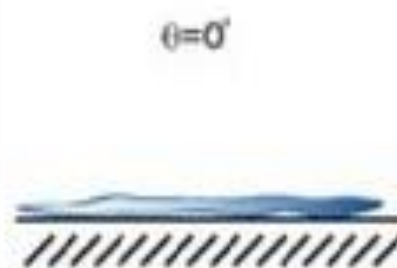
Виды смачивания



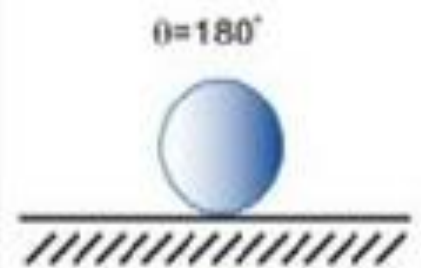
хорошее смачивание



плохое смачивание



полное смачивание



полное не смачивание

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.

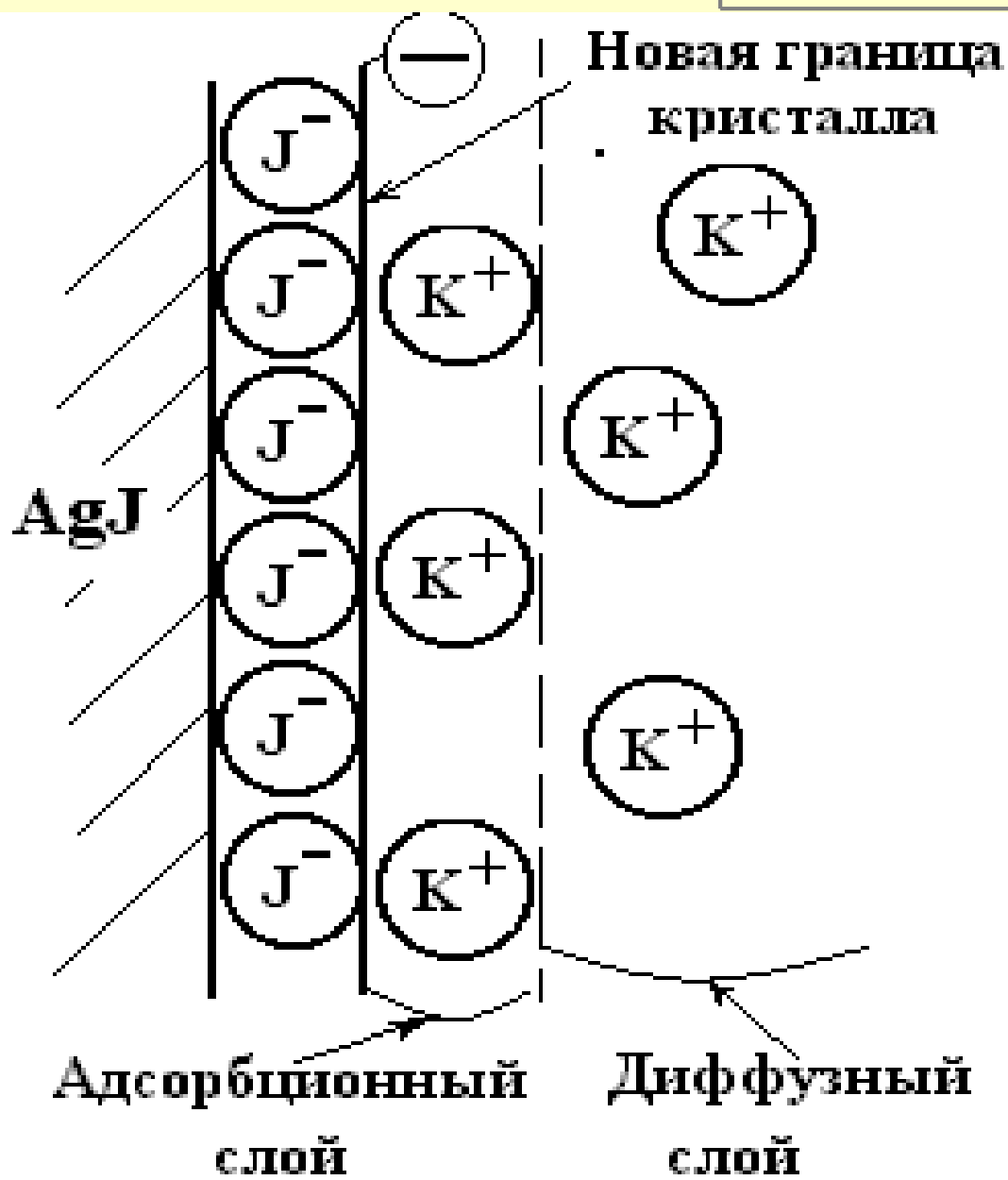
Адсорбция ионов из растворов может происходить как на незаряженной (электронейтральной), так и на заряженной поверхности твердого тела. В первом случае адсорбция имеет химическую (**хемосорбция**), во втором – физическую природу (**физ. сорбция**).

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 ($-NH_2$, $-N(CH_3)_2$, $-OH$)
- **Катиониты** – ионообменные вещества, обменивающиеся катионами ($-COOH$, $-OH$, $-SO_3H$)

Уравнение Никольского-Гапона

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