

---

# **Термодинамика поверхностных явлений**

---



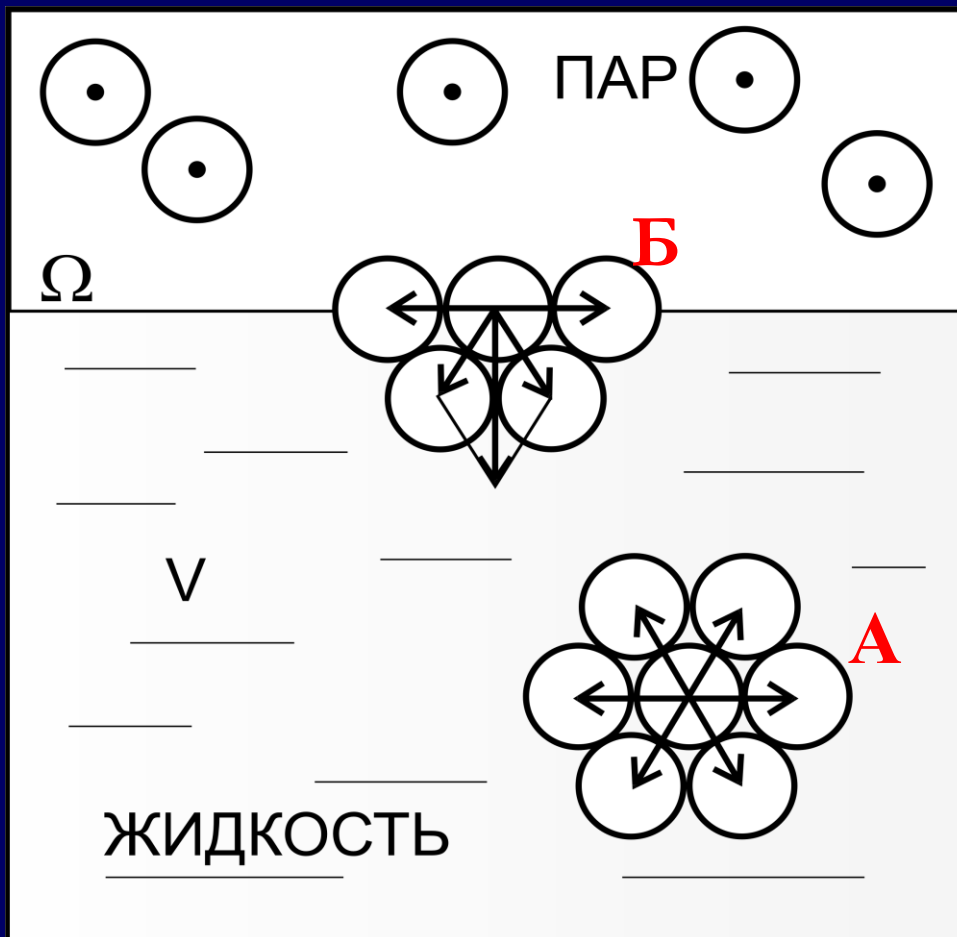
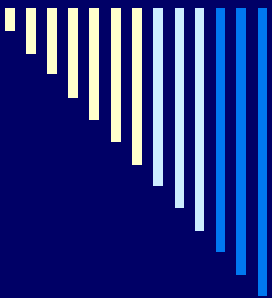
□ неподвижные поверхности раздела:

Т-Г; Т-Ж; Т – Т

□ подвижные поверхности раздела:

Г; Ж-Ж

Ж-





---

$$dG = \sigma dS \text{ (при } p, t^0\text{-const) (1),}$$

**dS** – бесконечно малое изменение поверхности, м<sup>2</sup>;

**σ** – коэффициент поверхностного натяжения, Дж/ м<sup>2</sup>;

**dG** – поверхностная энергия системы, Дж

---



---

$$dG = \sigma \cdot dS$$

$$\sigma = \left( \frac{\partial G}{\partial S} \right)_{T, p, n_i}$$

---

## Сталагмометрический метод

$$P_{\text{к}} \approx 2\sigma_{\text{жг}} \pi r_0, \text{ где}$$

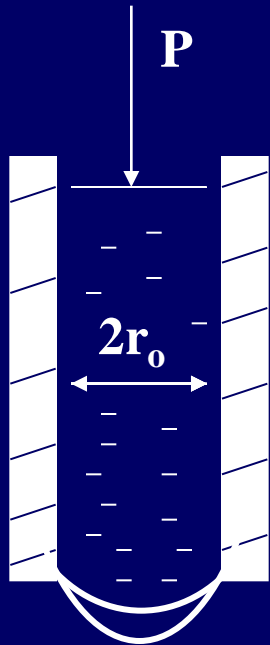
$$\sigma_X = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_X} \cdot \frac{\rho_X}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}$$



$P_{\text{к}}$  – вес капли;  $r_0$  – радиус капилляра;  $\sigma_{\text{жг}}$  –

поверхностное натяжение жидкости

# Метод продавливания пузырька газа или воздуха через капилляр



$$p = \frac{2\sigma_{жг}}{r_0}$$

**P** - внешнее давление; **r<sub>0</sub>** – радиус капилляра;  
**σ<sub>жг</sub>** – поверхностное натяжение



---

*Поверхностное натяжение зависит от различных факторов:*

1. *от природы жидкости*
  2. *от давления*
  3. *от температуры*
-





---

энергия Гиббса :  $G_s^0 = H_s^0 - TS_s^0$

$G_s^0$ ,  $H_s^0$ ,  $TS_s^0$  – соответственно, удельная поверхностная энергия Гиббса, удельная поверхностная энтальпия, удельная поверхностная энтропия (приходящиеся на единицу площади).

---


$$S_s^0$$

-изменение энтропии при увеличении поверхности на 1 м<sup>2</sup>. Поскольку разупорядоченность системы растет, то

$$S_s^0 > 0$$

$$H_s^0$$

- с ростом **T** энергия, требуемая для разрыва межмолекулярных связей и выхода молекул на поверхность, постепенно снижается:

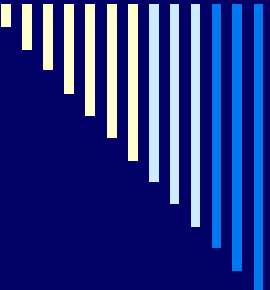
$$\frac{dH_s^0}{dT} < 0$$



Зависимость  $\sigma$  от температуры:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{d(H_s^0 - TS_s^0)}{dT}$$

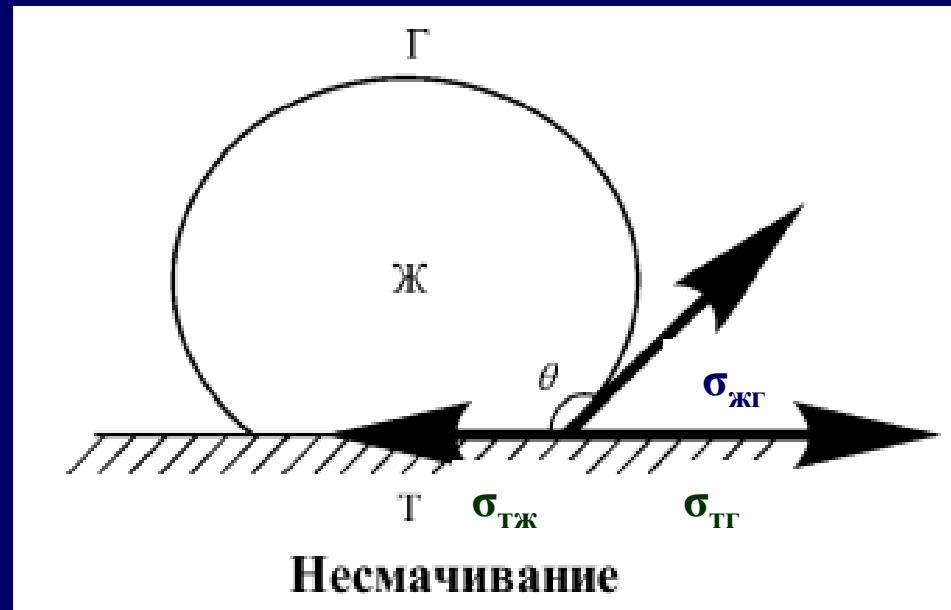
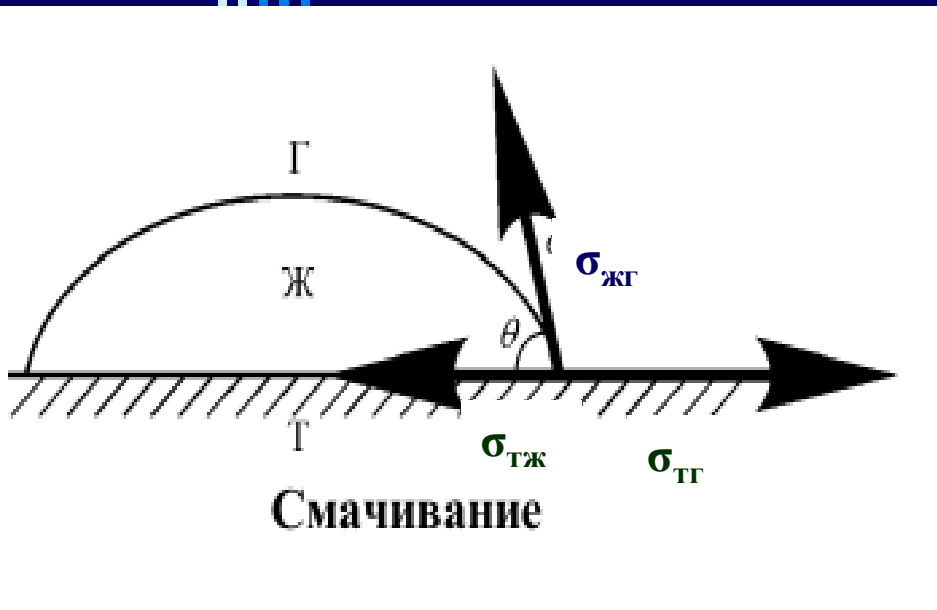
$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{dH_s^0}{dT} - S_s^0$$

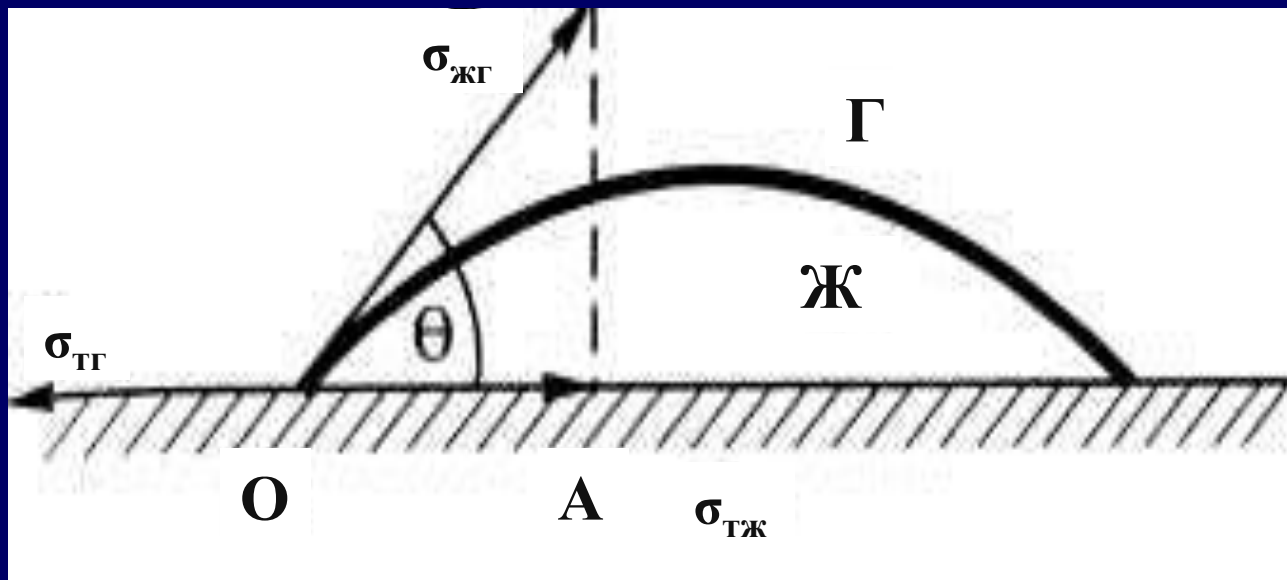

$$\frac{d\sigma}{dT}$$

- температурный коэффициент  
поверхностного натяжения

Температура, при которой  $\sigma = 0$  называется **критической**, при этой температуре исчезает различие между двумя состояниями вещества – жидким и газообразным.

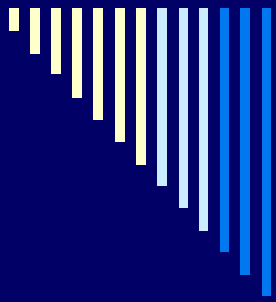
# Смачивание





*Краевой угол смачивания ( $\theta$ ) -*

*Периметром смачивания:*



Уравнение Юнга:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_{ЖГ}}$$

$$\sigma_{ТГ} = \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} \cdot \cos\theta$$

$\sigma_{ТГ}$ ,  $\sigma_{ТЖ}$ ,  $\sigma_{ЖГ}$  – три силы, действующие на единицу длины *периметра смачивания*.



Если  $\theta < 90^\circ$  ( $\cos \theta > 0$ ), то жидкость *смачивает* данную поверхность (чем меньше  $\theta$ , тем лучше смачивание);

Если  $\theta > 90^\circ$  ( $\cos \theta < 0$ ), то жидкость *не смачивает* данную поверхность.

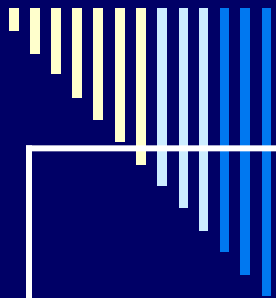




**Теплота** **иммерсионного**  
**смачивания,  $q_{см}$ :**

$$q_{см} = (h_{ТГ}^s - h_{ТЖ}^s) \cdot S_{уд.} < 0$$

где  $h_{ТГ}^s$  и  $h_{ТЖ}^s$  – поверхностные энтальпии, рассчитанные на единицу поверхности *твердое - газ* и *твердое – жидкость* соответственно;  $S_{уд.}$  - удельная поверхность твердого вещества,  $м^2/кг$ .



Порошок	Теплота смачивания, мДж/кг		$b = q_{см}^B / q_{см}^X$
	водой	углеводородом	
Активированный уголь	<b>31,8</b>	<b>93,3</b> (гексан)	<b>0,34</b>
Крахмал	<b>96,2</b>	<b>5,4</b> (бензол)	<b>17,4</b>

**$b$**  – коэффициент гидрофильности, отношение теплот смачивания вещества водой (верхний индекс «**B**») и исследуемым жидким углеводородом (индекс «**X**»)



---

*Влияние природы и концентрации  
растворенных веществ*

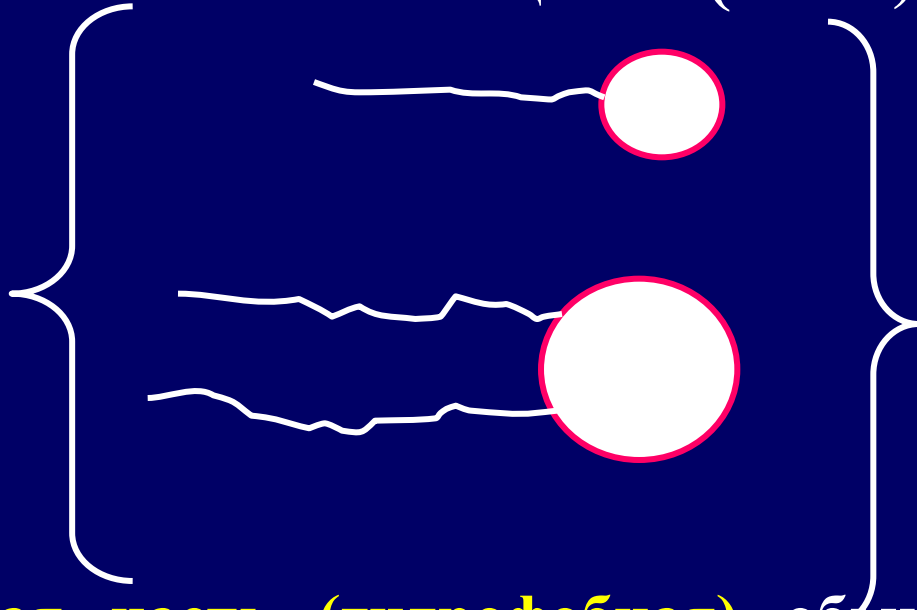
**ПАВ** (поверхностно-активные  
вещества) — вещества, понижающие  
поверхностное натяжение водных растворов.

$$\sigma_{\text{ПАВ}} < \sigma_{\text{H}_2\text{O}}$$

---

# Строение поверхностно - активных веществ (ПАВ)

Неполярные  
«ХВОСТЫ»

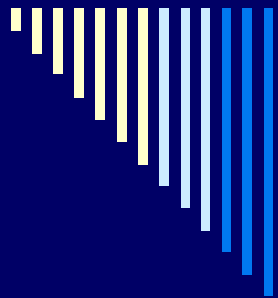


Полярные  
«ГОЛОВА»

- неполярная часть (гидрофобная) обычно имеет чисто углеводородную структуру;

- полярная часть (гидрофильная) содержит электрофильные атомы (O, N, S, P и т.д.)

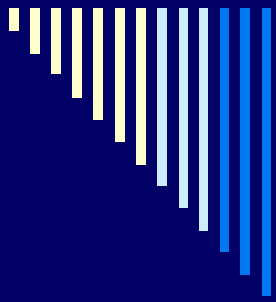
Спирты; карбоновые кислоты; сложные эфиры; амины;  
мыла; альдегиды; белки и др.



**ПИН** (поверхностно-инактивны  
вещества) — вещества, повышающие  
поверхностное натяжение водных  
растворов.

$$\sigma_{\text{ПИН}} > \sigma_{\text{H}_2\text{O}}$$

Сильные неорганические электролиты — соли,  
кислоты, щелочи.

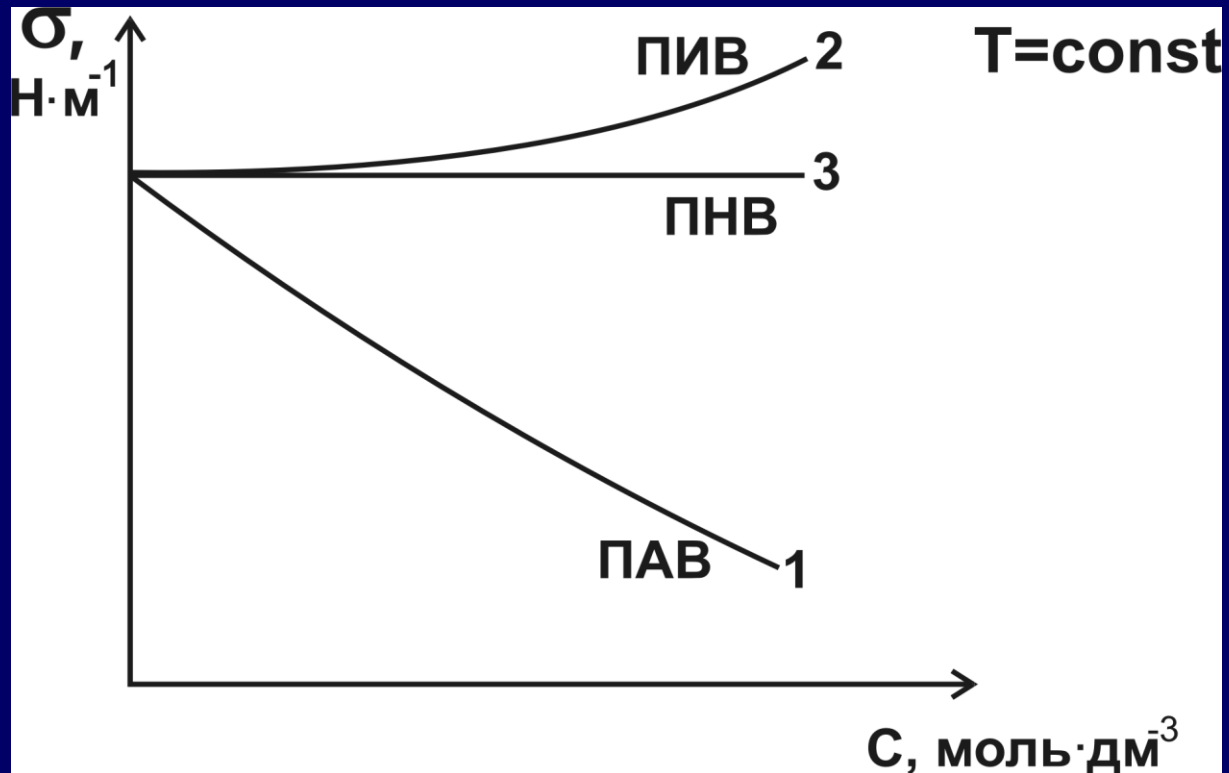


**ПНВ** (поверхностно-неактивные вещества) — вещества, не изменяющие поверхностное натяжение водных растворов.

$$\sigma_{\text{ПНВ}} \approx \sigma_{\text{H}_2\text{O}}$$

**Многоатомные спирты, углеводы  
(сахароза).**

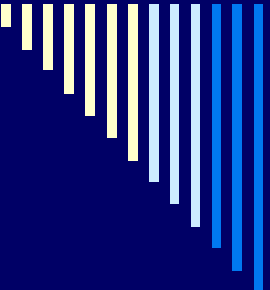
*Зависимость поверхностного натяжения от концентрации растворенного вещества (изотерма)*



**1** – поверхностно-активных (ПАВ) – снижают  $\sigma$ ;

**2** – поверхностно-инактивных (ПИВ) – повышают  $\sigma$ ;

**3** – не влияющих на величину поверхностного натяжения вещества (ПНВ) – не влияют на  $\sigma$



Способность растворенных веществ изменять поверхностное натяжение растворителя называется *поверхностной активностью (g)*.

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dC}\right), \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{моль}} \text{ или } \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}$$

**C** – концентрация растворенного вещества (моль/м<sup>3</sup>)

**σ** – поверхностное натяжение, Дж/м<sup>2</sup>





---

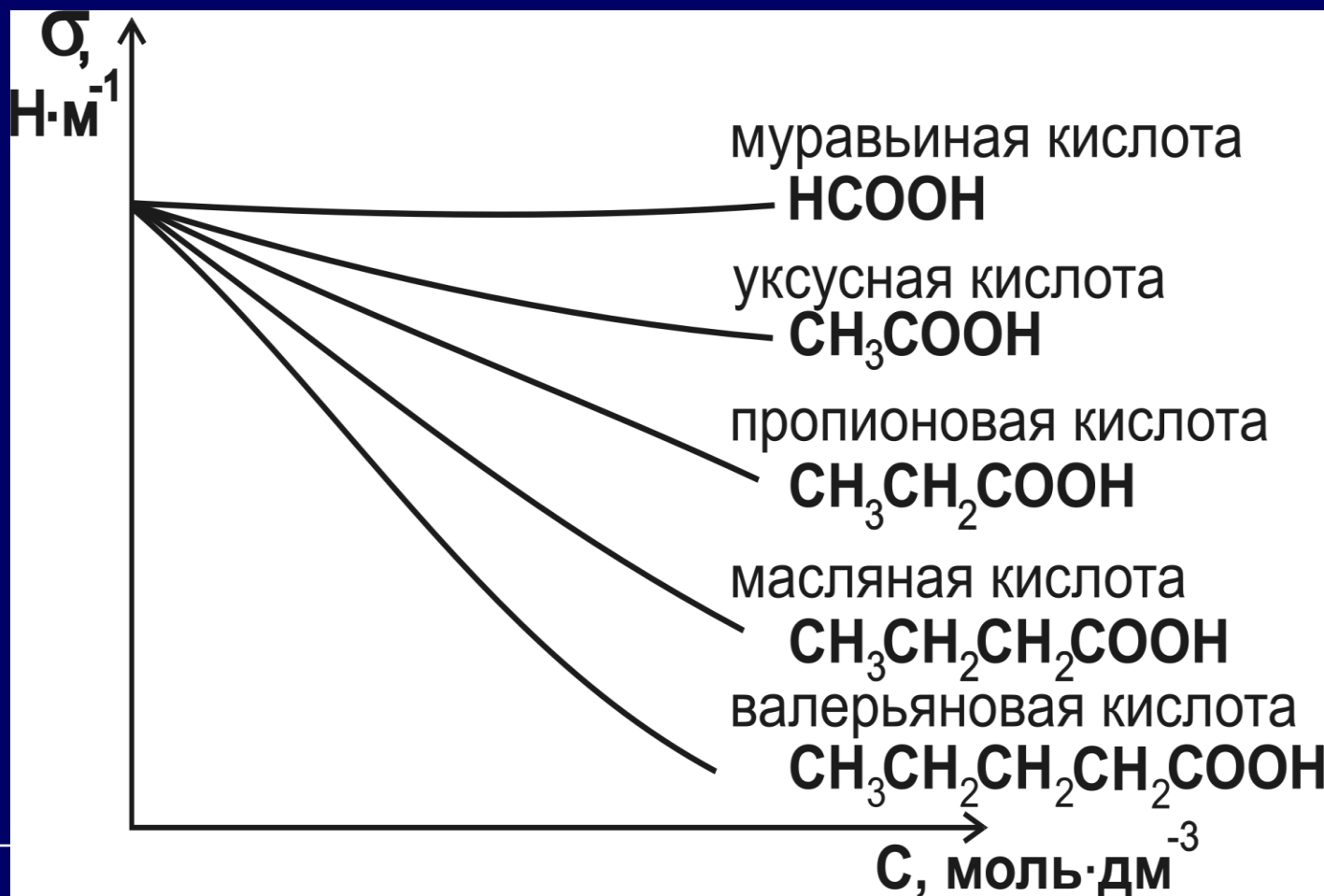
## Правило Дюкло – Траубе:

### Поверхностная активность веществ

одного и того же гомологического ряда возрастает приблизительно в 3-3,5 раза при увеличении углеводородной цепи на одну метеленовую группу –  $\text{CH}_2$  – ( для разбавленных растворов)

---

# Семейство изотерм поверхностного натяжения для гомологического ряда жирных кислот





## Уравнение Б.А.Шишковского

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + Ac)$$

$\sigma$  и  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение раствора и растворителя, соответственно, [Н/м<sup>-1</sup>];

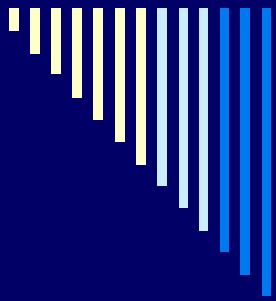
$A$ ,  $B$  – постоянные коэффициенты, находимые экспериментально;

$C$  – концентрация ПАВ, [моль/л]

$A$  – характеризует поверхностную активность, для соседних гомологов  $A \approx 3$ , [Дж/м<sup>2</sup>];

$B$  – постоянная для гомологического ряда, [л/моль];

$B = RT\Gamma_{\infty}$ , где  $\Gamma_{\infty}$  - предельная адсорбция.



**Абсорбция –**

**Адсорбция –**

**Капиллярная конденсация -**

---

## Уравнение Гиббса

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

$-\frac{d\sigma}{dC}$  - поверхностная активность, Дж·м/моль;

$\Gamma$  – количество адсорбированного вещества, моль/м<sup>2</sup>;

$C$  – равновесная молярная концентрация растворенного вещества, моль/м<sup>3</sup>;

$R$  – универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж/моль·К;

$T$  – температура, К;



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

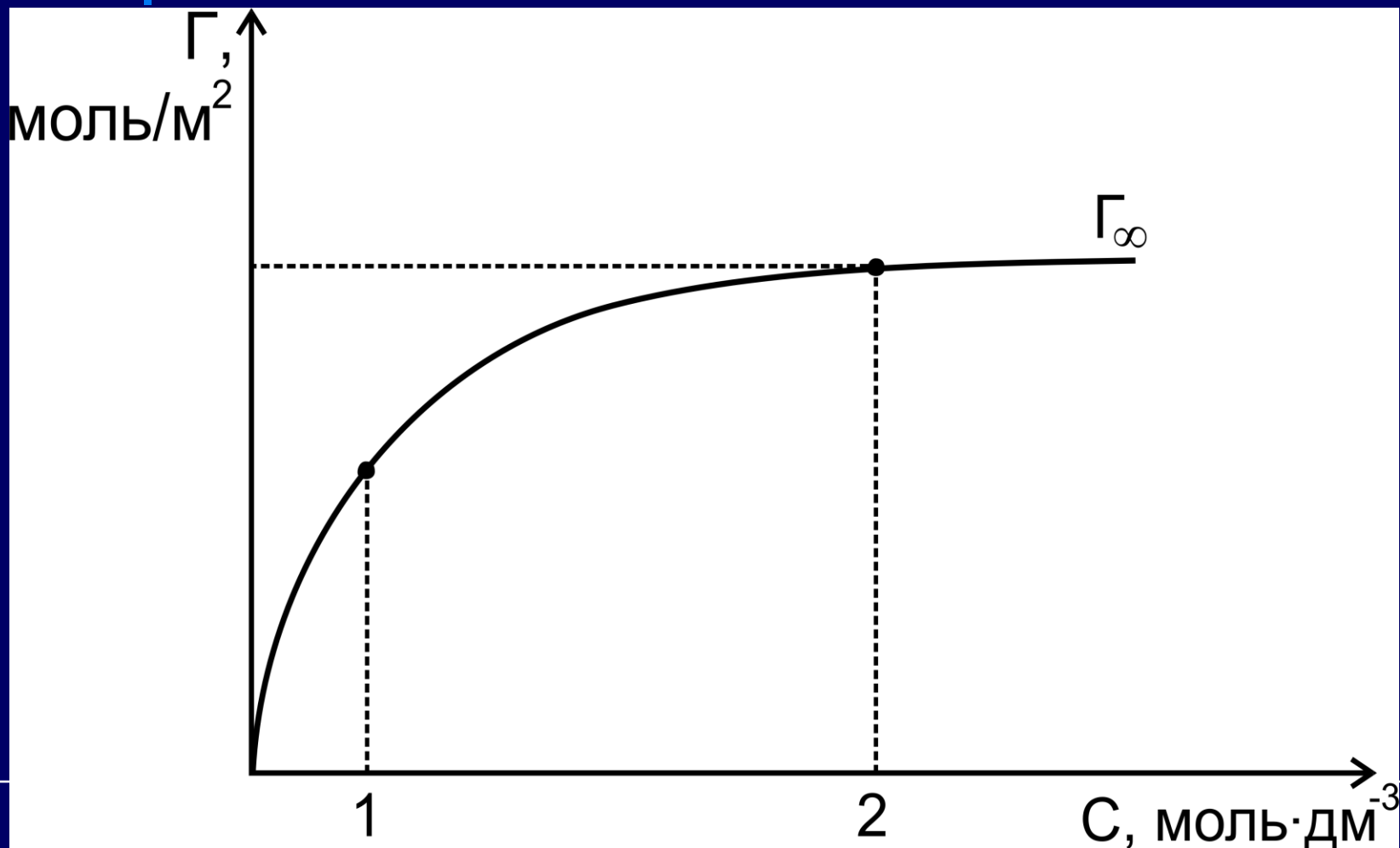
$$\frac{d\sigma}{dC} < 0, \Gamma_{\text{адсорбция}} > 0$$

для ПАВ

$$\frac{d\sigma}{dC} > 0, \Gamma_{\text{адсорбция}} < 0$$

для ПИВ

# Изотерма адсорбции на границе раздела водный раствор - газ



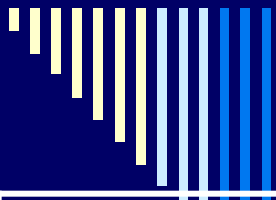


---

**Адсорбция на твердом теле**  
*Адсорбция на границе твердое  
тело - газ*

- Физическая адсорбция**
  - Химическая адсорбция  
(хемосорбция)**
-





<b>Признаки отличия</b>	<b>Физическая адсорбция</b>	<b>Хемосорбция</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>□ Природа действующих сил</li><li>□ Тепловой эффект кДж/моль</li><li>□ Обратимость</li><li>□ Способность молекул адсорбата к перемещению</li></ul>	<p>Ван-дер-Вальсовы</p> <p>4 – 40</p> <p>обратима</p> <p>локализованная, нелокализованная</p>	<p>Химические</p> <p>&gt;40</p> <p>необратима</p> <p>локализованная</p>



---

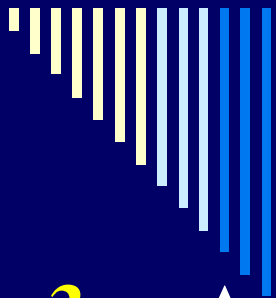
## Адсорбция зависит:

1. от природы адсорбента и адсорбата;
  2. от температуры ( $\uparrow T, \Gamma \downarrow$ );
  3. от давления ( $\uparrow p, \Gamma \uparrow$ )
-



# Теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра (1915г.)

- 1.** Частицы адсорбируемого вещества располагаются только на активных центрах поверхности;
  - 2.** Каждая частица адсорбируемого вещества (адсорбата) занимает активный центр адсорбента;
-



- 3. Адсорбированные молекулы удерживаются активными центрами только в течение определенного промежутка времени  
В состоянии равновесия  $V_{\text{адсорбции}} = V_{\text{десорбции}}$ ;**
- 4. Взаимодействие между адсорбированными молекулами отсутствует;**
- 5. Адсорбция заканчивается как только образуется мономолекулярный слой**



## Уравнение адсорбции Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K \cdot C}{1 + KC} \quad (\text{при адсорбции из раствора})$$

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{KP}{1 + KP} \quad (\text{при адсорбции газа})$$

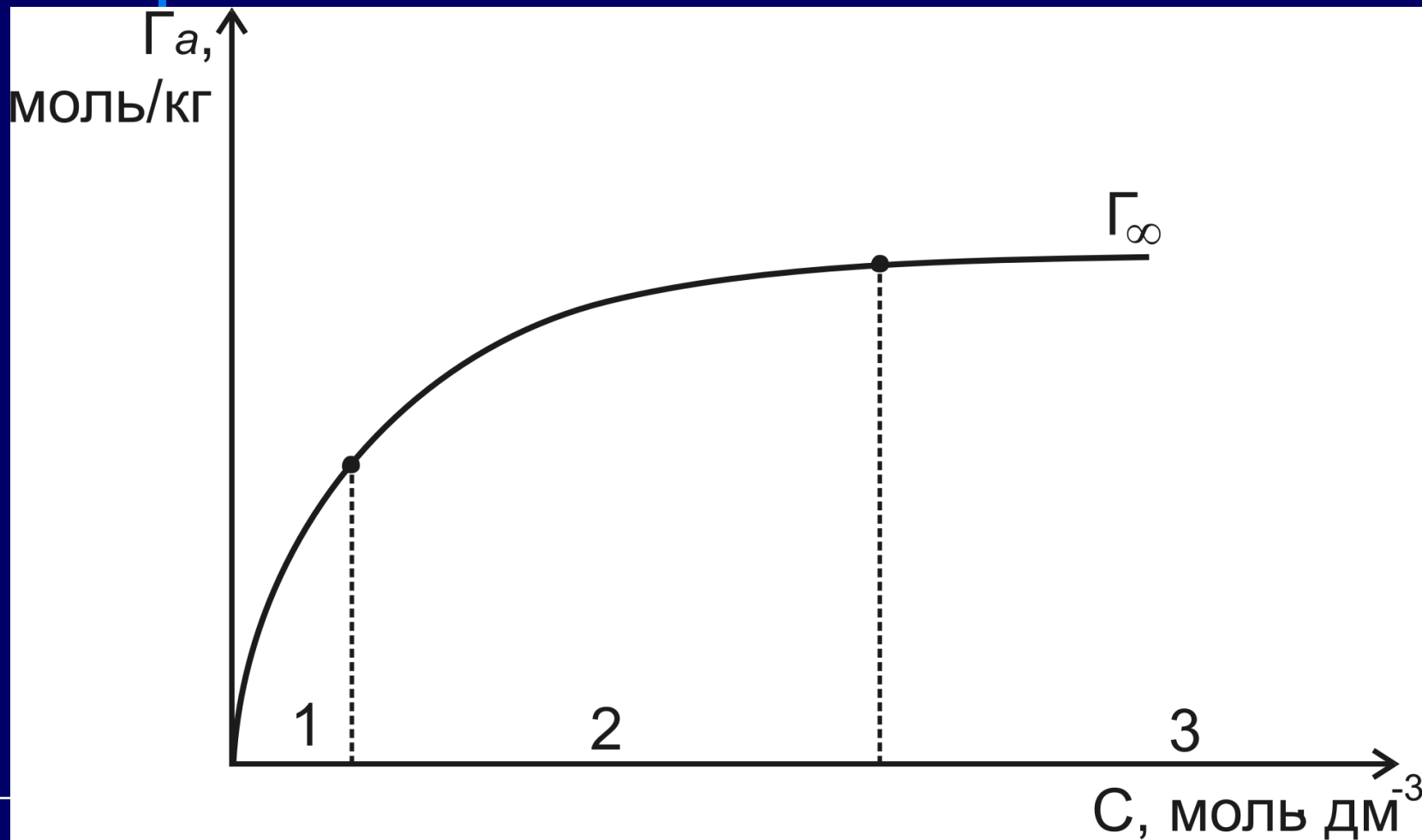
$\Gamma_{\infty}$  - значение предельной адсорбции;

$C$  – равновесная концентрация адсорбата в системе;

$K$  – константа адсорбционного равновесия;

$P$  - давление

# Изотерма адсорбции Лэнгмюра





# Определение площади и длины молекул ПАВ

$$S_0 = \frac{1}{N_A \cdot \Gamma_\infty}$$

$S_0$  – площадь сечения молекулы ( $\text{м}^2$ );

$\Gamma_\infty$  – предельная адсорбция ( $\text{моль}/\text{м}^2$ );

$N_A$  – число Авагадро ( $\text{моль}^{-1}$ );

$$m = \Gamma_\infty \cdot M$$

– масса ПАВ (**m**), приходящаяся на единицу поверхности насыщенного адсорбционного слоя

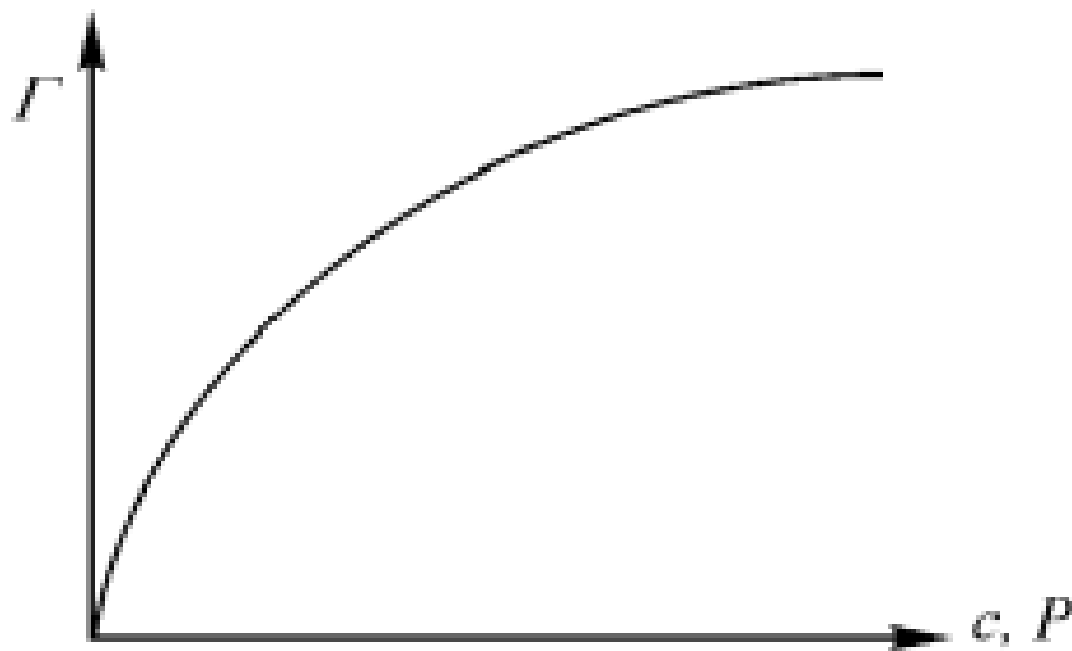
$$l = \frac{m}{\rho} = \frac{\Gamma_\infty \cdot M}{\rho}$$

– длина (**l**) молекулы ПАВ в насыщенном адсорбционном слое

**l** – длина молекулы ( $\text{м}$ );

**M** и  **$\rho$**  – соответственно молярная масса ( $\text{кг}/\text{моль}$ ) и плотность ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ) ПАВ

Изотерма адсорбции Фрейндлиха в  
координатах  $\Gamma = f(c), (p)$







## Уравнение Фрейндлиха

$\Gamma = K \cdot C^{1/n}$  - при адсорбции из раствора

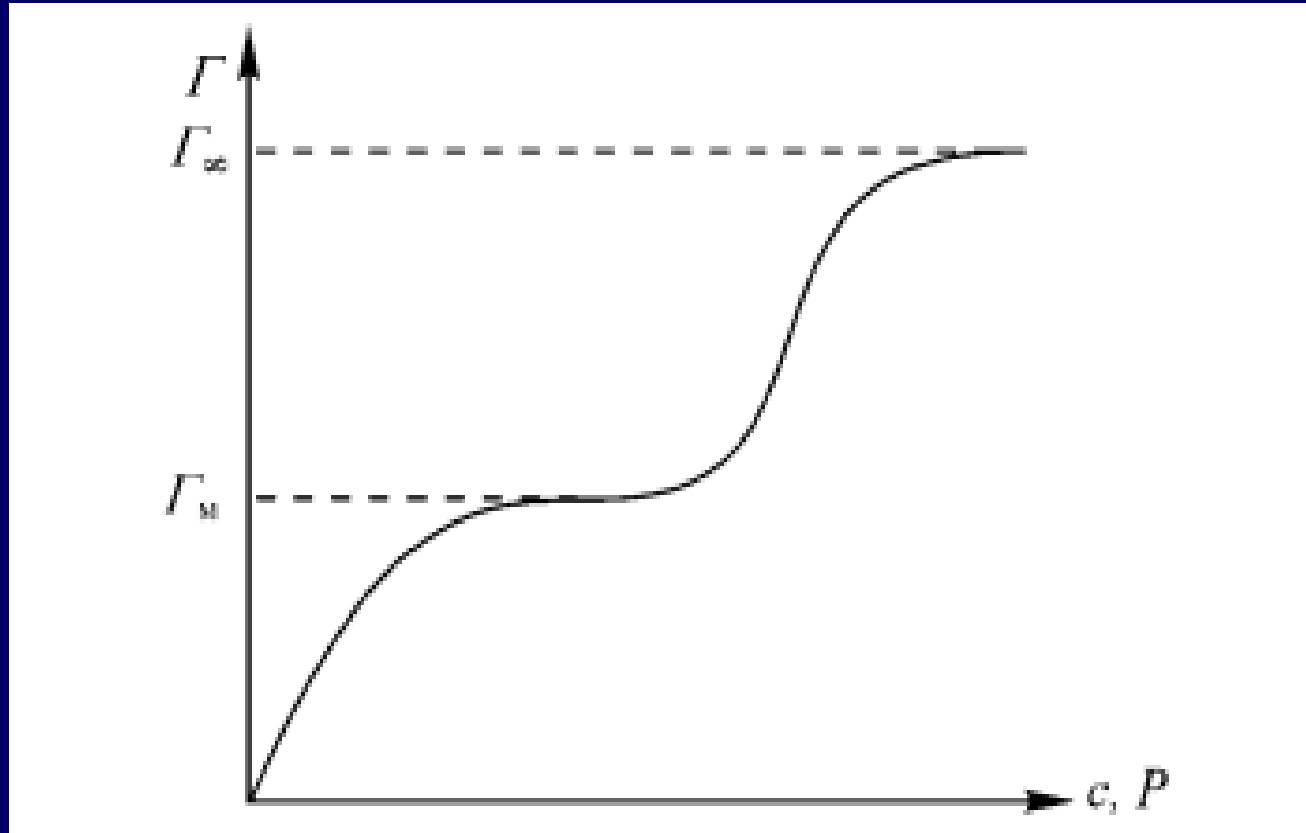
$\Gamma = K \cdot P^{1/n}$  - при адсорбции газа

$\Gamma$  – адсорбция, моль/м<sup>2</sup>;

$K, 1/n$  – эмпирические постоянные;

$C$  и  $P$  – равновесные концентрация (моль/дм<sup>3</sup>) и давление адсорбата (Па)

# Изотерма полимолекулярной адсорбции





---

## **Основные положения теории Поляни:**

- на поверхности твердых адсорбентов существуют адсорбционные силы, действующие на значительном расстоянии от поверхности;
  - по мере удаления от поверхности адсорбента эти силы уменьшаются и на некотором расстоянии доходят до нуля.
-



# Основные положения теории Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ)

- на поверхности адсорбента имеется определенное число равноценных в энергетическом отношении активных центров;
- каждая молекула предыдущего слоя представляет собой активный центр для адсорбции молекул следующего адсорбционного слоя;
- взаимодействие соседних адсорбированных молекул в первом и последнем слоях отсутствует;
- предполагается, что все молекулы во втором и более дальних слоях ведут себя подобно молекулам жидкости.



# Капиллярная конденсация

Теория капиллярной конденсации базируется на **эффекте Томсона**, согласно которому *давление насыщенного пара зависит от кривизны поверхности*. Эффект описывается **уравнением Томсона – Кельвина**:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \pm \frac{2\sigma_{жг} V_M}{rRT}$$

$p, p_0$  - давление насыщенного пара над плоской и искривленной поверхностью;

$V_M$  - молярный объем жидкости;

$r$  - радиус кривизны



# Молекулярная адсорбция из растворов на твердых адсорбентах

положительная адсорбция –  
отрицательная адсорбция –

Наличие положительной или отрицательной  
адсорбции определяется:

- 1) природой адсорбента, адсорбата и растворителя;
- 2) концентрацией раствора;
- 3) температурой



## Адсорбция электролитов

- *избирательная адсорбция* (десорбция) ионов на кристаллах;
- *эквивалентная* или *ионообменная* адсорбция.

*Переход ионов из объемной фазы на поверхность сопровождается перераспределением зарядов, ионная адсорбция приводит к образованию на границе раздела раствор – твердое тело двойного электрического слоя (ДЭС).*



*При соприкосновении твердой поверхности с водой или раствором электролита на поверхности твердого тела возникает заряд:*

- **либо за счет адсорбции ионов из раствора на кристаллах,**
- **либо в результате ухода ионов с поверхности кристалла в раствор.**





$\mu_i^m$  - химический потенциал в твердой фазе;

$\mu_i^ж$  - химический потенциал в жидкой фазе

$\mu_i^m < \mu_i^ж$  – происходит адсорция *i*-го иона;

$\mu_i^m > \mu_i^ж$  - наблюдается диссоциация *i*-иона с поверхности.

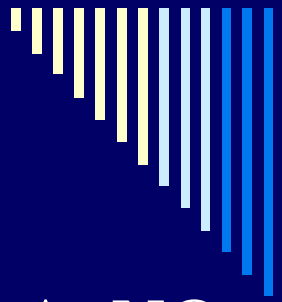


## Избирательная адсорбция. Структура ДЭС.



$$\mu_{\text{I}^-}^m < \mu_{\text{I}^-}^{\text{жс}}$$

- начинается переход ионов  $\text{I}^-$  на поверхность кристаллов  $\text{AgI}$

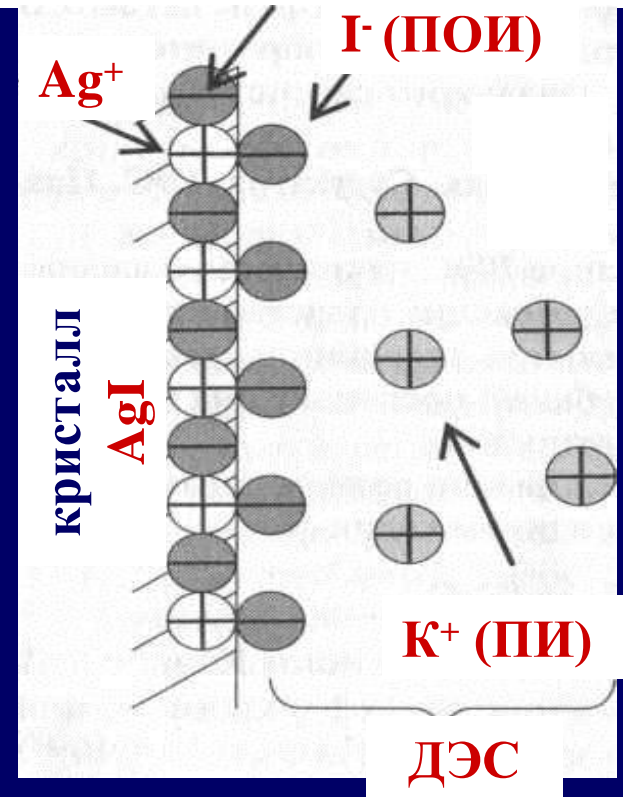


$$\mu_{I^-}^m < \mu_{I^-}^жс$$



**I<sup>-</sup>** - потенциалобразующие ионы  
(ПОИ)

**K<sup>+</sup>** - противоионы (ПИ)





Потенциалопределяющие (ПОИ) ионы образуют внутреннюю обкладку ДЭС, а противоионы (ПИ), расположенные в жидкой фазе, составляют внешнюю обкладку ДЭС.



## Правило Панета-Фаянса:

На поверхности кристаллов из раствора преимущественно адсорбируются те ионы, которые могут образовывать с ионами противоположного знака, входящими в кристаллическую решетку, **труднорастворимые соединения** или **достраивать кристаллическую решетку.**



## Адсорбируемость ионов зависит от:

- величины заряда иона;
- радиуса и степени сольватации ионов.

По величине адсорбции ионы располагаются в  
**лиотропные ряды:**

Увеличение адсорбции



**Катионы:**  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$



Увеличение радиуса гидратированного иона

**Анионы:**  $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{CNS}^-$



Увеличение адсорбции

---

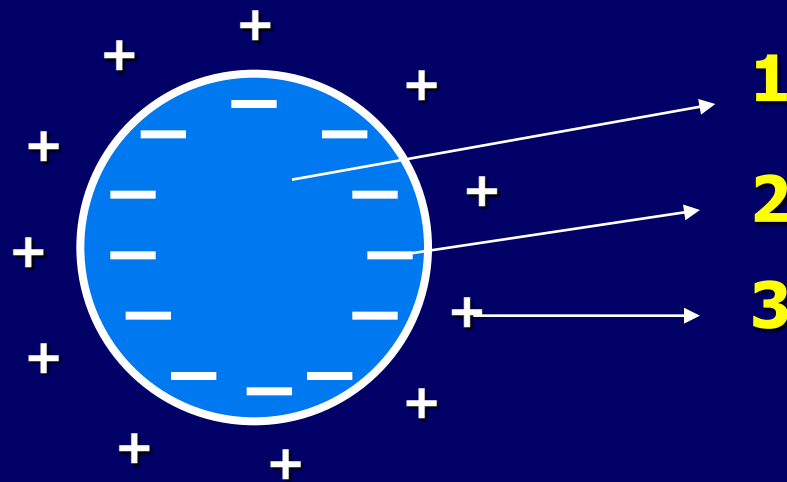


**Ионообменной адсорбцией -**

**Иониты -**

---

## Схема структуры ионита (катионита)



**1** – матрица ионита (каркас);

**2** – фиксированные ионы ( ковалентно связаны с матрицей);

**3** – противоионы ( электростатически связаны с ионогенными группами)

*Фиксированные ионы вместе с противоионами ( $R-M^+$  или  $R^+A^-$ ) называют **ионогенными группировками**.*





---

## Ионообменные реакции:

**для катионита:**  $\text{R}^-\text{H}^+ + \text{Na}^+ \rightarrow \text{R}^-\text{Na}^+ + \text{H}^+$

**для анионита:**  $\text{R}^+\text{OH}^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{R}^+\text{Cl}^- + \text{OH}^-$

---

---



## Обменная емкость

- это количество ммоль эквивалентов ионов, которые может обменять 1г сухого или 1мл набухшего ионита на ионы, находящиеся в растворе

**СИ:** [ммоль/г], [ммоль/мл]

---



1903 г.

ЦВЕТ М.С. (1872 – 1919гг.)

ХРОМА – цвет; ГРАФЕ - писать

**Хроматография** – это метод  
разделения, анализа и физико-  
химического исследования веществ.



---

Неподвижная (стационарная)  
фаза:

- 1. тонкоизмельченное вещество;**
- 2. неподвижная вода**

Подвижная (мигрирующая) фаза:

- 1. жидкость;**
  - 2. газ**
-



---

# **I. По технике проведения**

**1. Колоночная**

**2. Плоскостная (тонкослойная или бумажная)**

---



---

## **II. По механизму взаимодействия сорбента и сорбата**

- Адсорбционная
  - Тонкослойная хроматография
  - Ионообменная
  - Эксклюзионная (гель-проникающую, гель-фильтрационную)
  - Аффинная
-



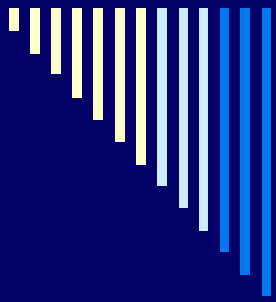
# Коэффициент распределения

$$K = \frac{C_s}{C_m}$$

$C_s$  - концентрация вещества в неподвижной фазе,  
моль/дм<sup>3</sup>

$C_m$  - концентрация вещества в подвижной фазе,  
моль/дм<sup>3</sup>

---



---

Процесс вымывания из колонки растворенных веществ пропусканием чистого растворителя называется **элюированием**, а такой способ разделения – **элюентной хроматографией**

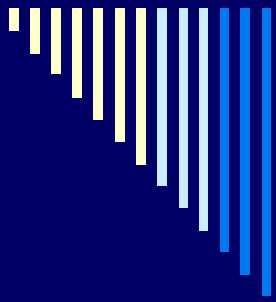
---



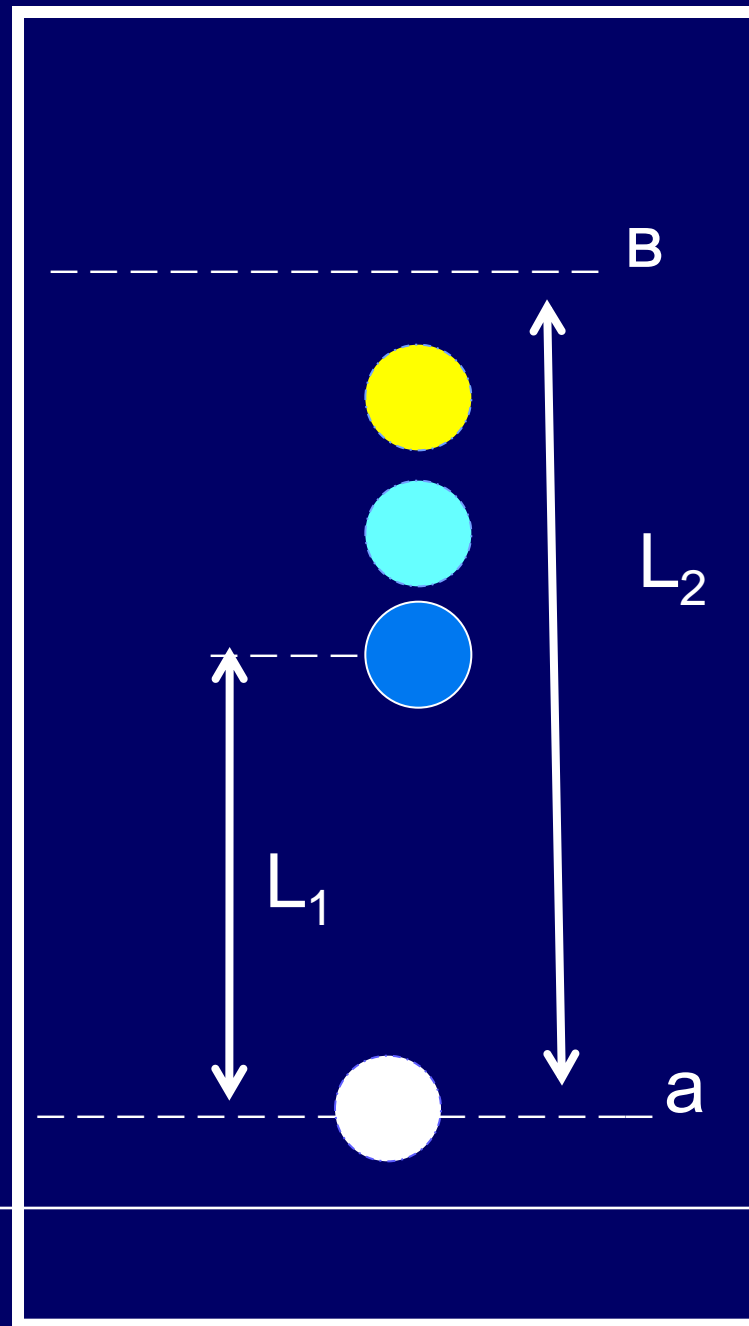


# Адсорбционная хроматография

основана на различной способности разделяемых веществ, растворенных в подвижной фазе, адсорбироваться на твердом неподвижном сорбенте.



Тонкослой-  
ная  
хромато-  
графия  
(ТСХ)



а и в – линии  
старта и финиша

$L_1$  и  $L_2$  – пути,  
пройденные  
веществом и  
растворителем

$$R = \frac{L_{в-ва}}{L_{раств-ля}}$$

**R**- индекс удерживания



## **Ионообменная хроматография -**

**В основе разделения лежит обратимый стехиометрический обмен, входящих в состав ионита ионов, на одноименно заряженные ионы из раствора.**



## Схема ионообменного обессоливания воды

### Катионит:



### Анионит:





# ЭКСКЛЮЗИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

гель-проникающую

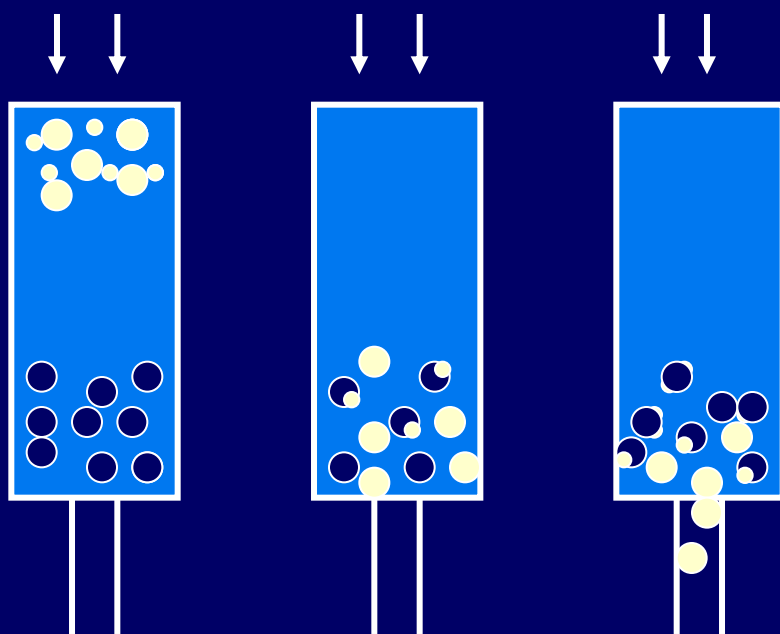
гель-фильтрационную

Разделение компонентов в эксклюзионной хроматографии основано на распределении молекул в соответствии с их размерами между растворителем, заполняющим поры сорбента и протекающим между частицами сорбента.

**Растворитель** в порах сорбента служит **неподвижной фазой**, а **вытекающий** из колонки – **подвижной фазой**.

# Схема гель-фильтрации

поток растворителя



- - гранулы геля
- - большие молекулы
- - малые молекулы

а

б

в

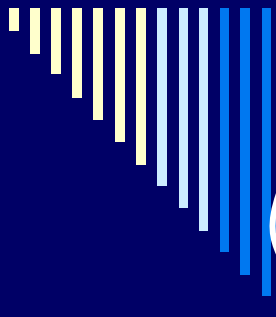
**Гель** – это сорбент, гранулы геля содержат поры определенного размера.



---

## **Афинная (биоспецифическая) хроматография**

- метод очистки и разделения белков, основанный на их взаимодействии со специфическим лигандом, ковалентно связанным с инертным носителем матрицей**
-



**матрица**

+



**лиганд**

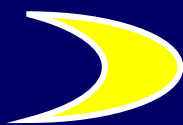


**M + L**



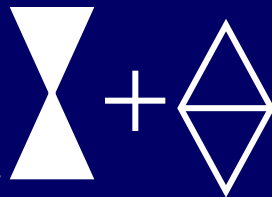
**M + L**

+

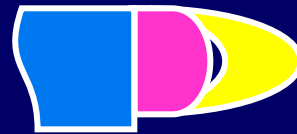


**Биоактив.  
В-ВО**

+

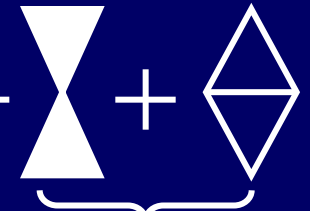


**белки**

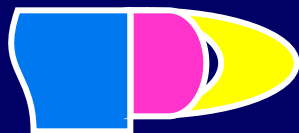


**комплекс**

+



**белки**



**десорбция**



+

