

**Тема. Физико-химия
поверхностных явлений.
Адсорбция.**

Поверхностные явления проявляются в гетерогенных системах, т.е. системах, между компонентами которых имеется поверхность раздела.

Поверхностными явлениями называют процессы, происходящие на границе раздела фаз и их причиной служит особое энергетическое состояние частиц (атомов, молекул, ионов) поверхностного слоя.

Все поверхности раздела в зависимости от агрегатного состояния граничащих фаз делят на 2 типа:

1. Подвижные поверхности раздела: между жидкостью и газом (Ж-Г**) и двумя несмешивающимися жидкостями (**Ж-Ж**).**

2. Неподвижные поверхности раздела: между твердым телом и газом (Т-Г**), твердым телом и жидкостью (**Т-Ж**).**

В любом живом организме содержится огромное количество гетерогенных систем, на поверхности раздела которых происходят важнейшие биохимические процессы.

- кожные покровы;**
- поверхность стенок кровеносных сосудов;**
- слизистые оболочки;**
- мембраны ядер, митохондрий и т.д.)**

Например:

--поверхность КОЖИ взрослого человека около 1,5 м²;

-- площадь поверхности эритроцитов крови человека около 3500 м²;

-- суммарная площадь поверхности 1 г белка 6000 м²;

-- суммарная величина поверхностей раздела в организме несколько десятков миллионов м².

Основные вопросы:

- 1. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение.**
- 2. Адсорбция на поверхности жидкости (на подвижной границе раздела фаз).**
- 3. Адсорбция на поверхности твердого вещества (на неподвижной границе раздела фаз).**
- 4. Роль адсорбции в биологии и медицине.**

**Поверхностная энергия.
Поверхностное натяжение.**

**Энергия Гиббса объемных фаз (G^1_v и G^2_v),
и поверхностного слоя между ними G_s**

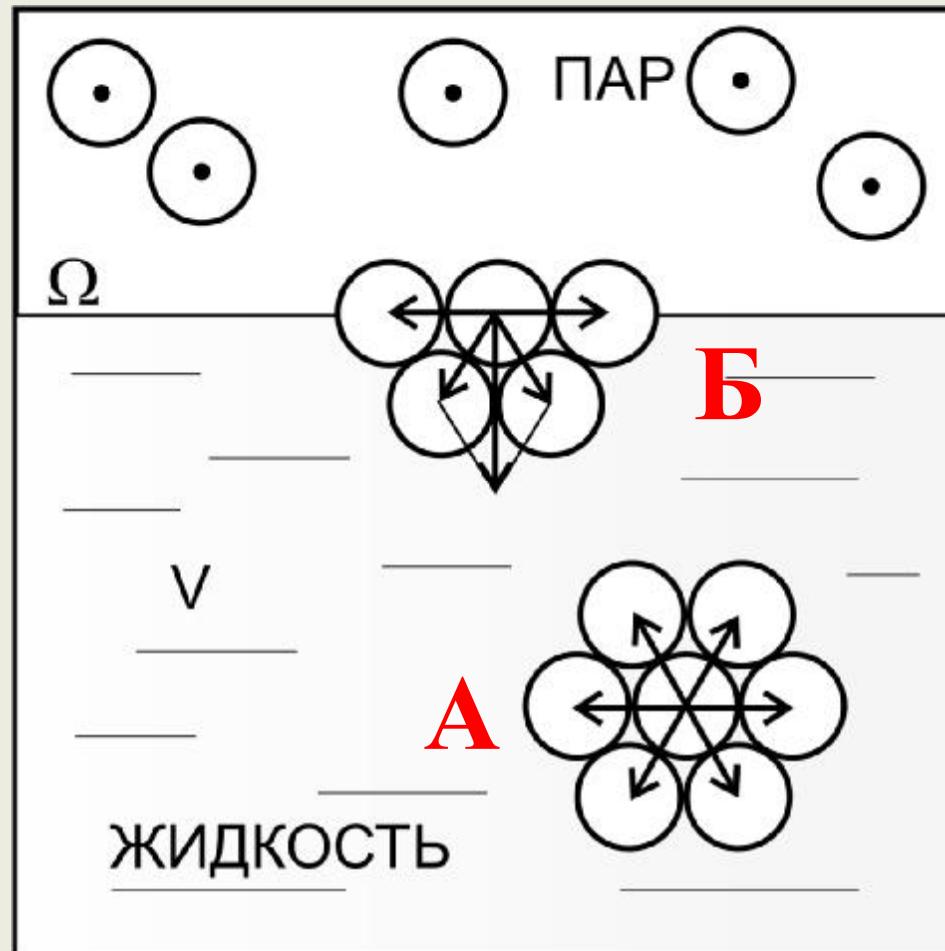
$$G_{\text{общ}} = G^1_v + G^2_v + G_s$$

$$G_s = G_{\text{общ}} - G^1_v - G^2_v$$

$$G_s = s \cdot S$$

G_s – поверхностная энергия Гиббса, Дж;
 s - коэффициент пропорциональности, называемый поверхностным натяжением, Дж/м²;
 S – площадь раздела фаз, м².

Механизм возникновения свободной поверхностной энергии



Поверхностная энергия, отнесенная к единице площади поверхности, называется **поверхностным натяжением**.

$$\sigma = \frac{G_s}{S}$$

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

| Вещество | Поверхностное натяжения, мДж/м² |
|-----------------|---|
| Вода | 72,8 |
| Ртуть | 436 |
| Этанол | 22,3 |
| Плазма | 45,4 |
| | |

Поверхностное натяжение зависит:

1. Природы жидкости;
2. Температуры; $\sigma \downarrow$, $T \uparrow$
3. Давления; $\sigma \downarrow$, $p \uparrow$
4. Природы и концентрации растворенных веществ (могут \downarrow , \uparrow и не влиять).

Поверхностная активность – это способность растворенных веществ изменять поверхностное натяжение растворителя.

$$g = - \frac{\Delta S}{\Delta C}$$

ΔS - изменение поверхностного натяжения,

$$S_{\text{р-ра}} - S_{\text{р-ля}}, \text{ Дж/м}^2$$

ΔC – изменение концентрации,

$$C_{\text{р-ра}} - C_{\text{р-ля}}, \text{ моль/дм}^3.$$

$$D_S = S_{p-ра} - S_{p-ля}$$

1. Поверхностно-активные в-ва
(ПАВ) ↓ σ

$$S_{p-ра} < S_{p-ля}$$

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

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

$$S_{p-ра} > S_{p-ля}$$

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

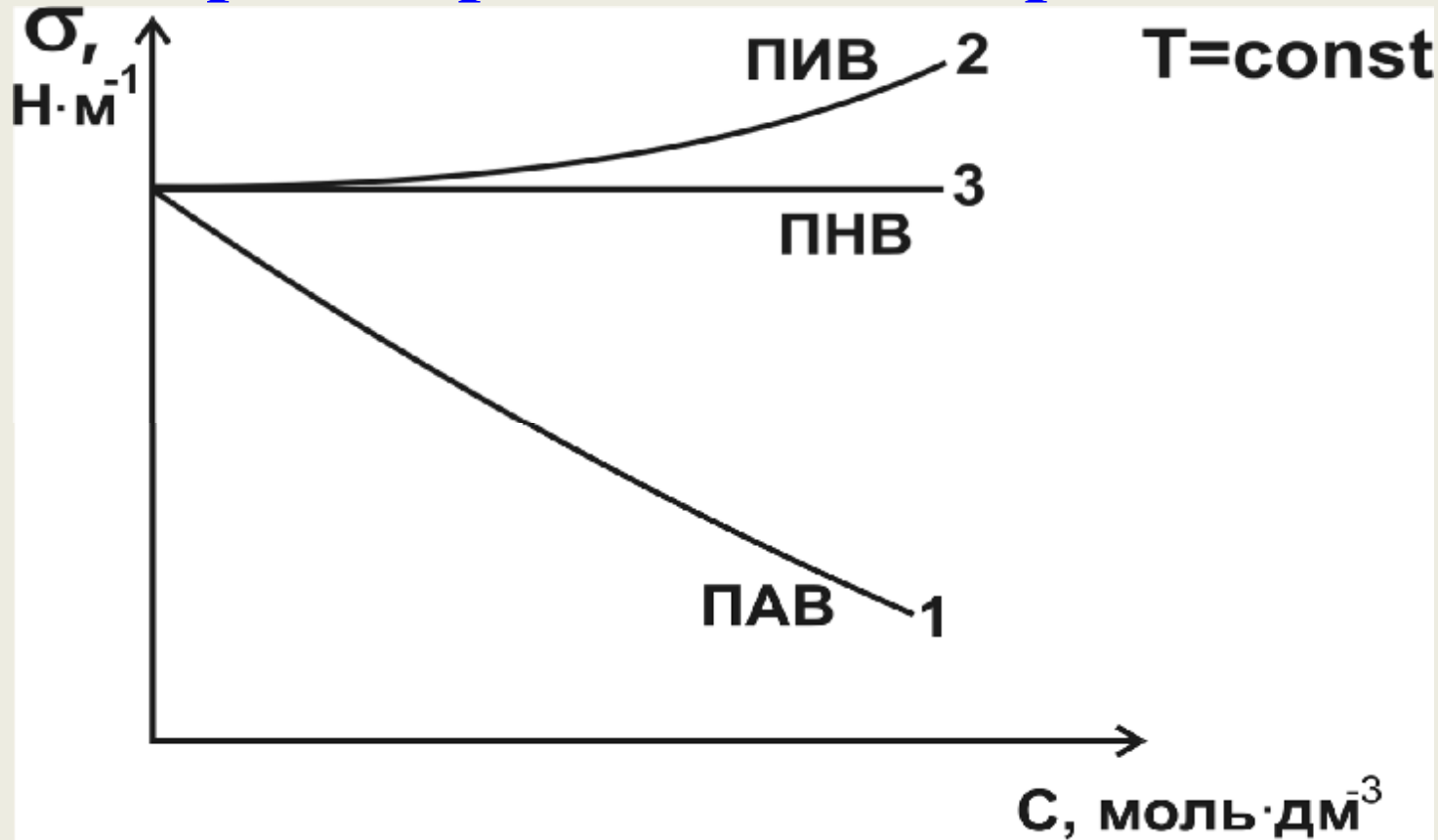
3. Поверхностно-неактивные в-ва
(ПНВ)

$$S_{p-ра} = S_{p-ля}$$

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

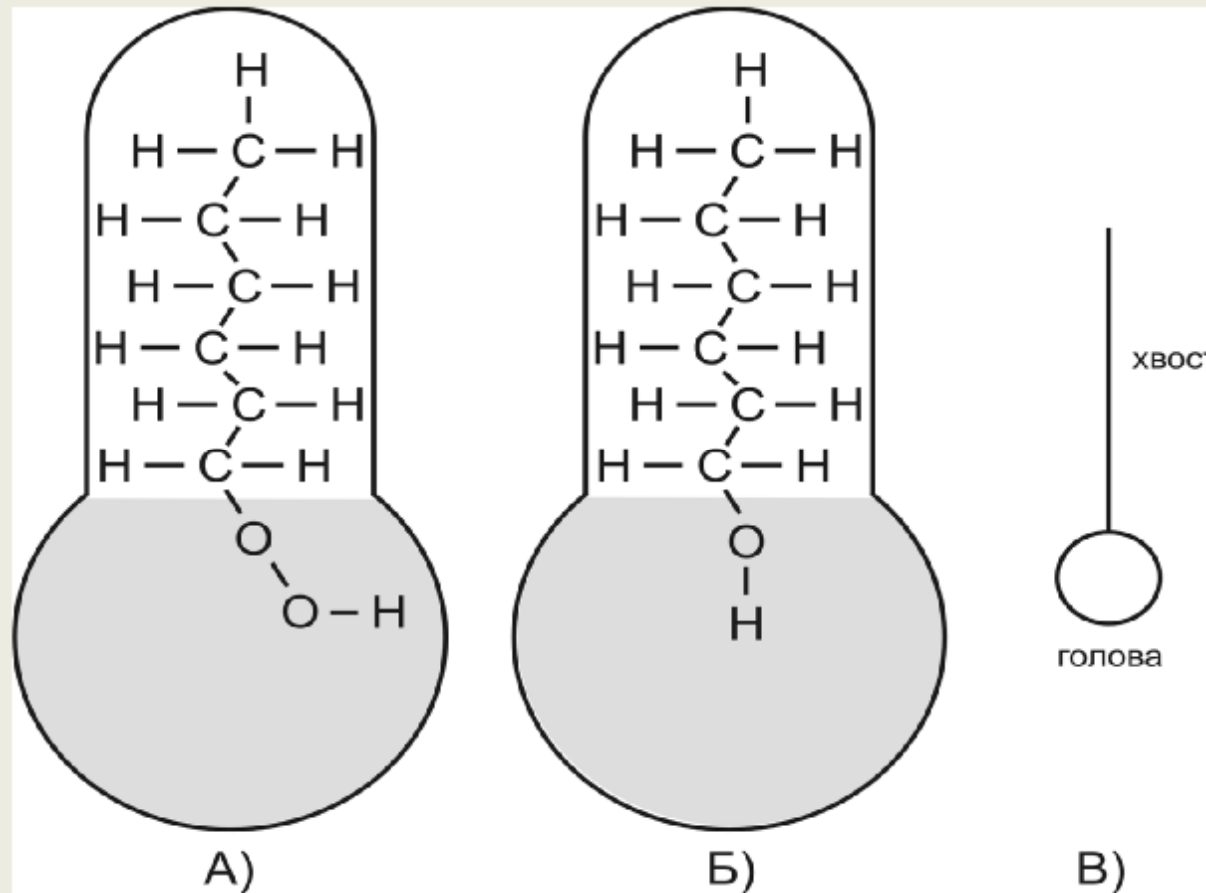
| Вещества | Классы соединений |
|---|--|
| Поверхностно-активные в-ва (ПАВ) | Спирты; карбоновые кислоты; сложные эфиры; амины |
| Поверхностно-инактивные в-ва (ПИВ) | Неорганические кислоты; соли; основания; аминоксусная кислота (глицин). |
| Поверхностно-неактивные в-ва (ПНВ) | Сахароза |

Зависимость поверхностного натяжения растворов от концентрации.



- 1 – поверхностно-активных;
- 2 – поверхностно-инактивных;
- 3 – не влияющих на величину поверхностного натяжения вещества.

Строение ПАВ

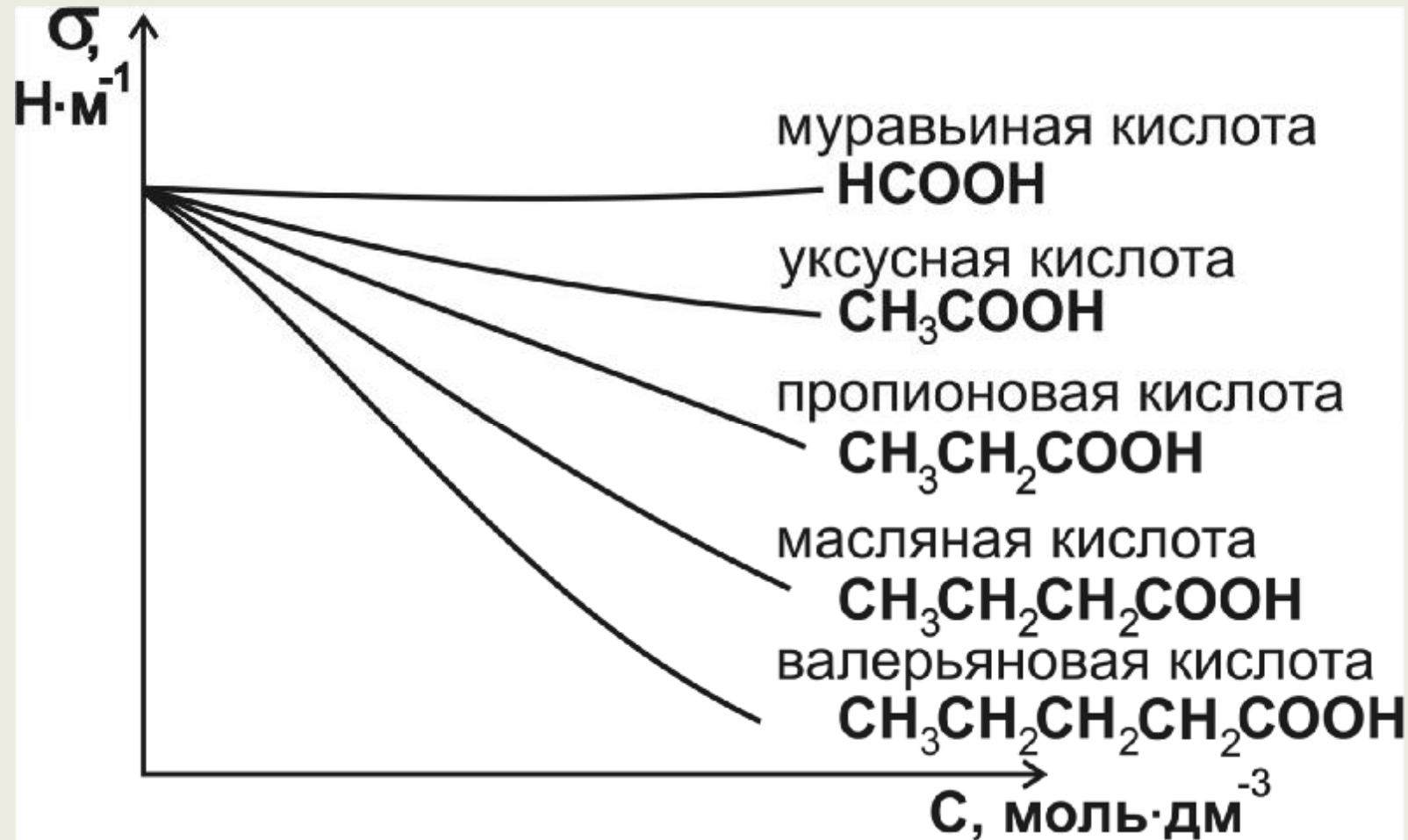


А – строение гептановой кислоты;
Б – строение гептанового спирта;
В – общая модель молекулы ПАВ.

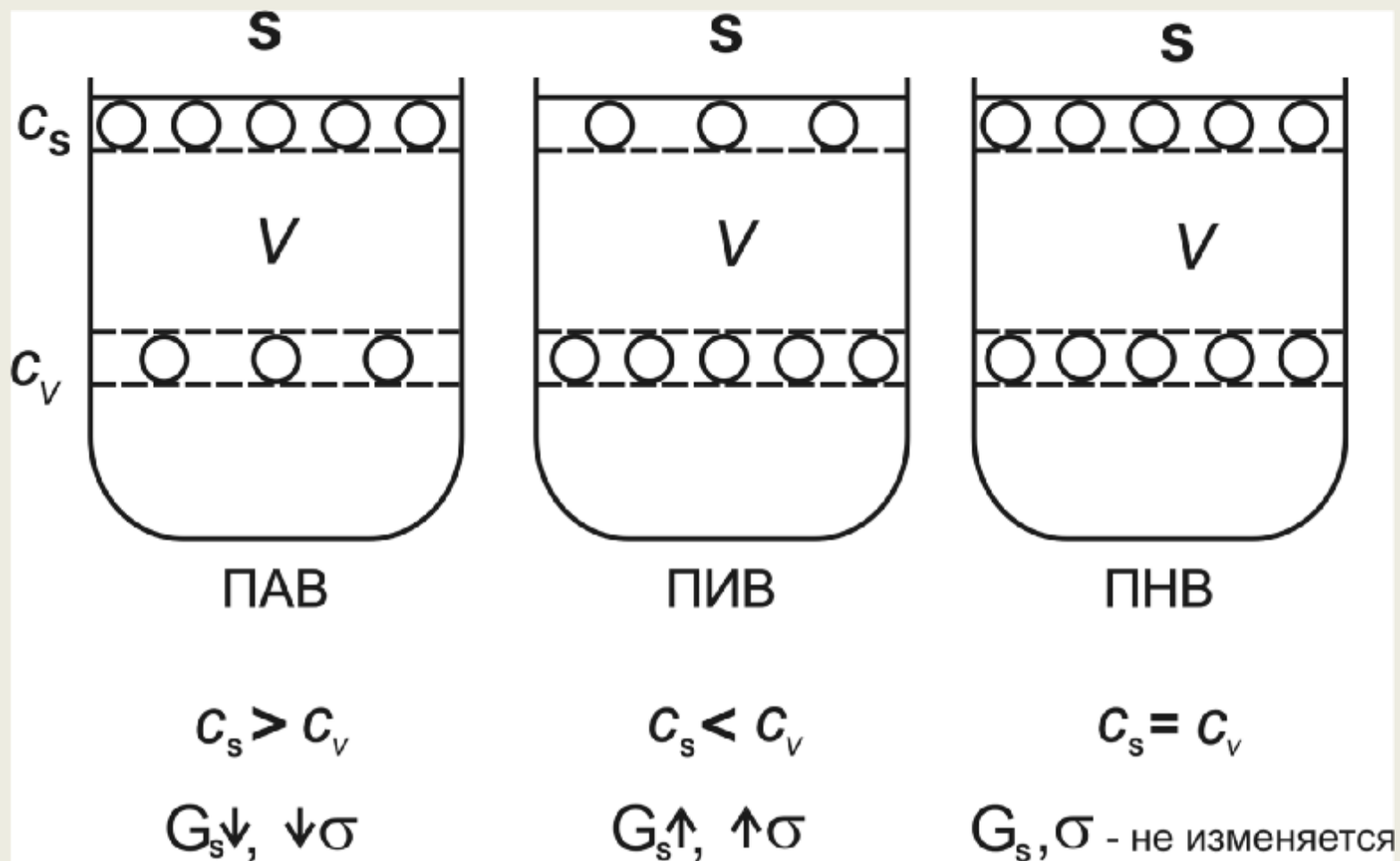
Правило Дюкло – Траубе:

- **Поверхностная активность веществ одного и того же гомологического ряда возрастает приблизительно в 3 раза при увеличении углеводородной цепи на одну группу – CH_2 . При этом поверхностное натяжение их растворов уменьшается.**

Семейство изотерм поверхностного натяжения для гомологического ряда карбоновых кислот.



Адсорбция на подвижной границе раздела фаз



Адсорбция – самопроизвольное
изменение концентрации
растворенного вещества на
границе раздела фаз.

(**Г**) моль/м² или ммоль / см²

Уравнение Гиббса.

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

Γ – адсорбция, моль/м²;

C – равновесная концентрация растворенного вещества, моль/дм³;

R – универсальная газовая постоянная,
8,314 Дж/моль·К;

T – температура, К;

ΔS - изменение поверхностного натяжения, $S_{p-ра} - S_{p-ля}$,
Дж/м²

ΔC – изменение концентрации, $C_{p-ра} - C_{p-ля}$, моль/дм³.

Анализ уравнения Гиббса.

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

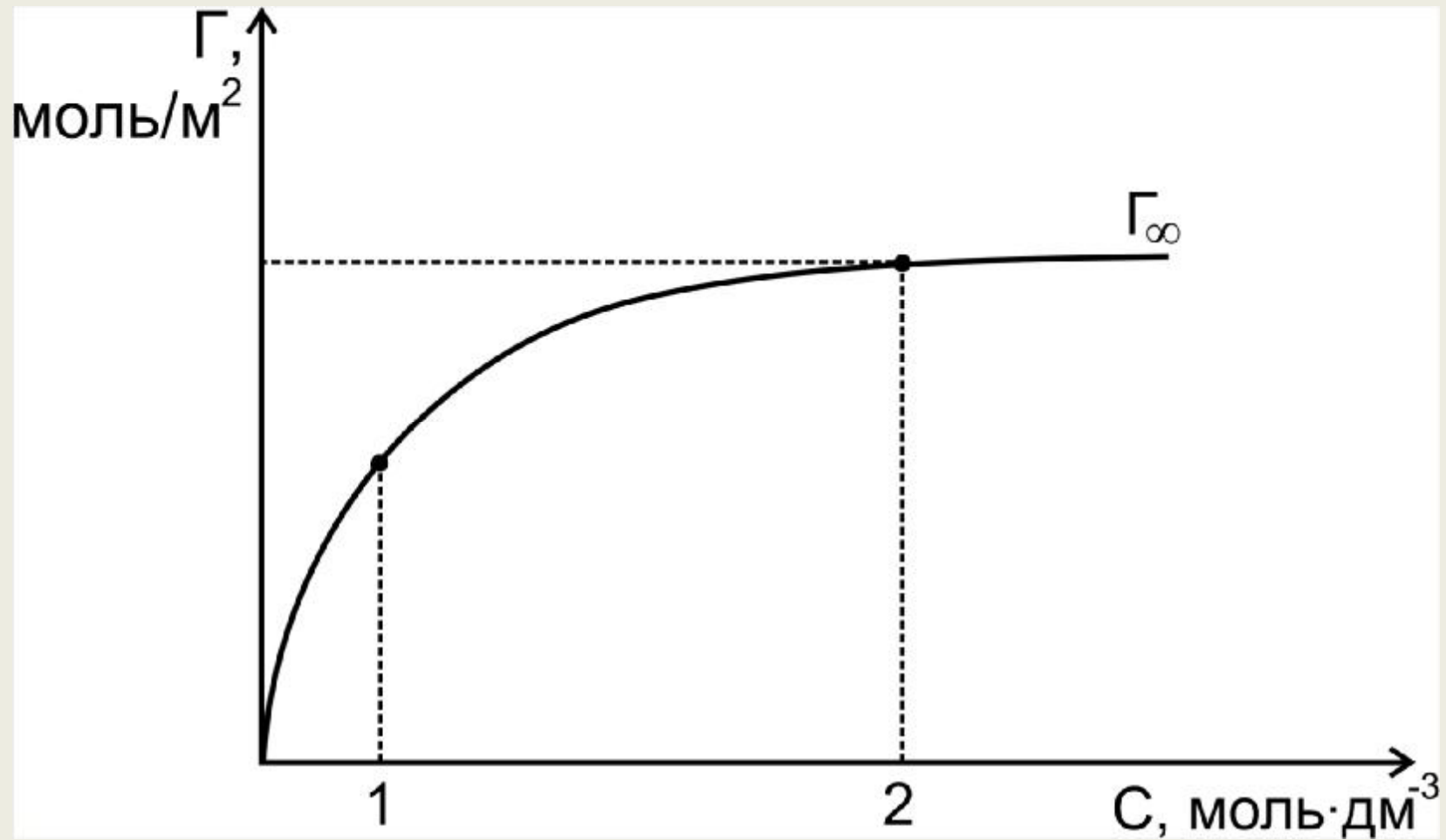
1.

$$\frac{\Delta S}{\Delta C} < 0, \quad \Gamma > 0$$

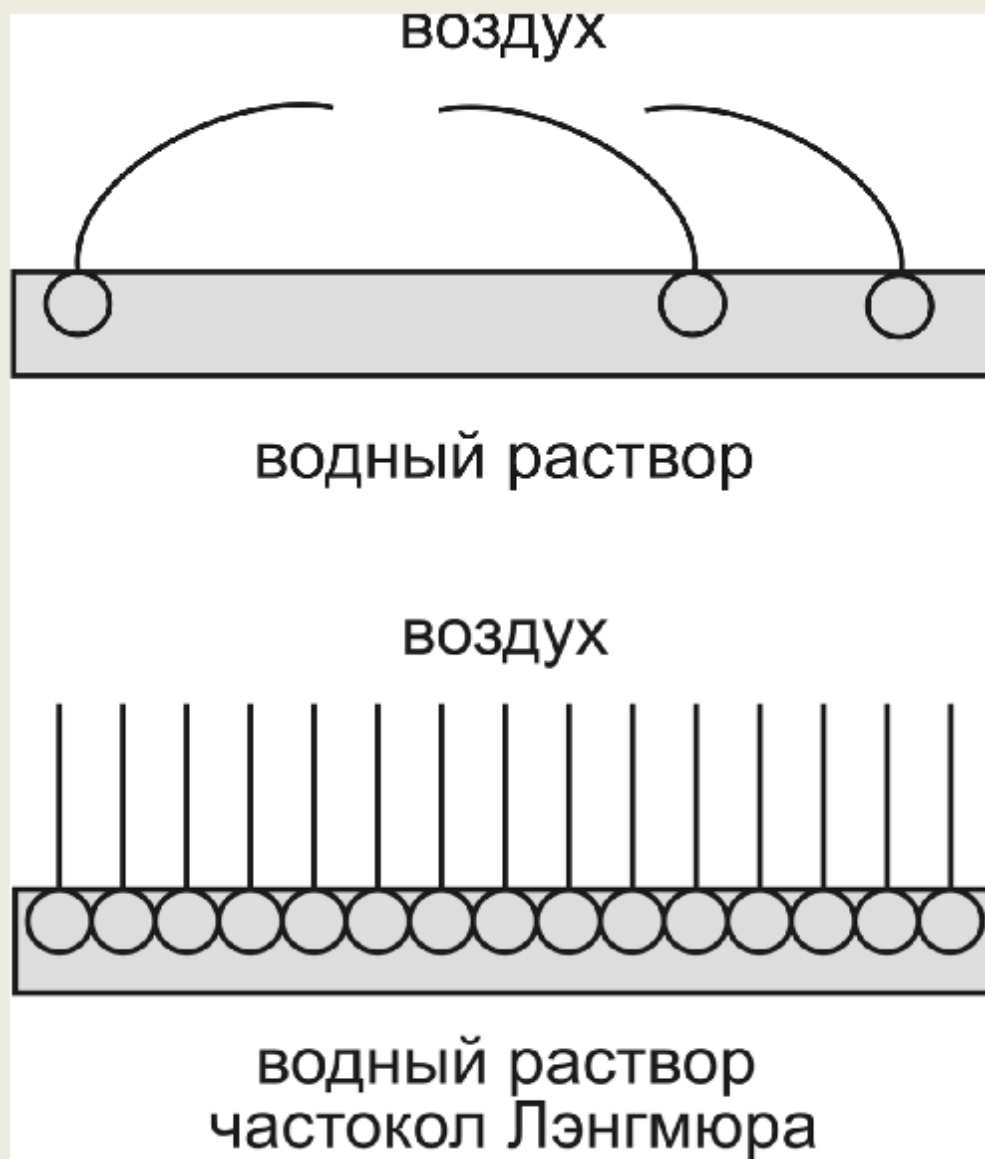
2.

$$\frac{\Delta S}{\Delta C} > 0, \quad \Gamma < 0$$

Изотерма адсорбции на границе раздела водный раствор - газ



Ориентация молекул ПАВ в поверхностном слое.



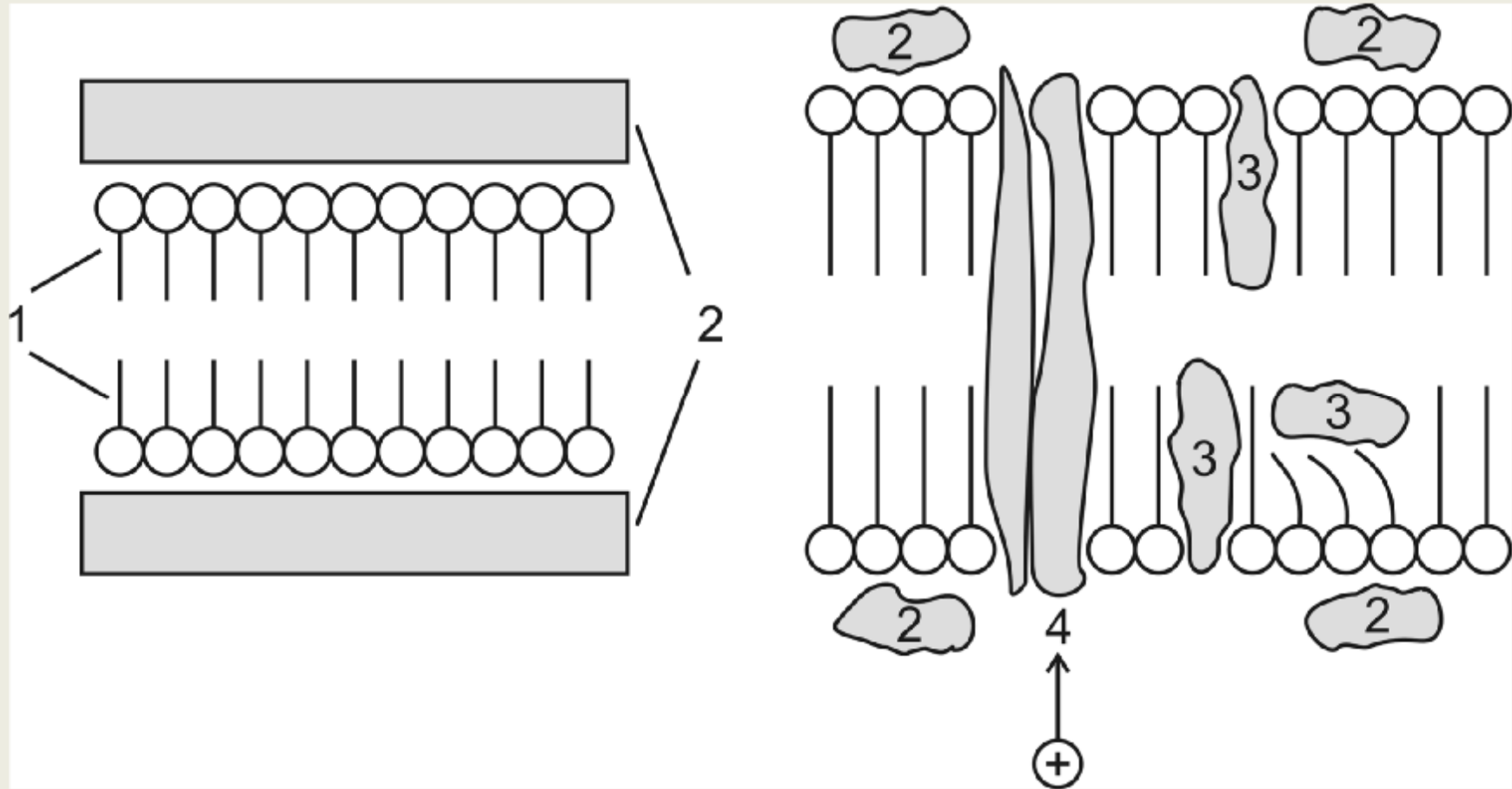
А

Б

1. Даниэль- Давсон (1937)
(симметричная структура биологической мембраны).

2. Жидко-мозаично-твёрдо-каркасная модель
(ассимитричное распределение белков в клеточных мембранах)

Модели строения биологических мембран:



**1 – липидный бислой; 2 – поверхностные белки;
3 – интегральные белки; 4 – ионный канал**

Адсорбция на неподвижной поверхности

Адсорбент –

Адсорбтив или адсорбат -

Физическая адсорбция:

- Процесс самопроизвольный; за счет сил Ван-дер-Ваальса;
- обратимый;
- мало специфичный;
- энергия связи мала (10-40 кДж/моль)

Химическая адсорбция (хемосорбция):

- энергия связи 70-400 кДж/моль;**
- специфична;**
- необратима.**

Адсорбция зависит:

1. Природы адсорбента;
2. Природы адсорбата;
3. Температуры; $\uparrow T$, адсорбция \downarrow
4. Давления. $\uparrow P$ (для газов), адсорбция \uparrow

Полярные адсорбенты:

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; силикагель $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$;

крахмал; целлюлоза;

Неполярные:

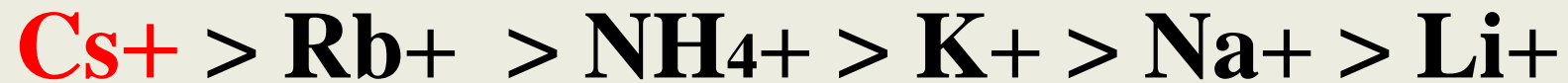
Активированный уголь;

графитированная сажа

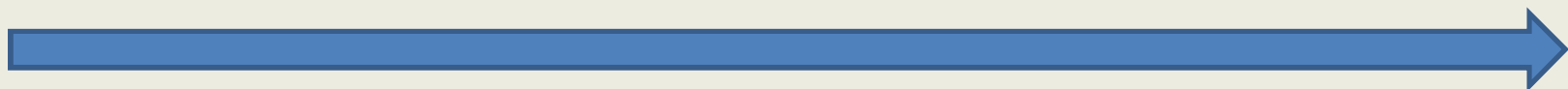
Основными факторами, обуславливающими
специфичность адсорбции сильных
электролитов, являются:

- Заряд иона; $Z \uparrow$; адсорбция \uparrow ;
- Радиус гидратированного иона.

Лиотропные ряды



Увеличение радиуса гидратированного катиона;
уменьшение адсорбции



Увеличение радиуса гидратированного аниона;
уменьшение адсорбции

Теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра (1915)

Уравнение адсорбции Лэнгмюра.

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{K + C}; \quad \Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{P}{P + K}$$

Γ – адсорбция, моль/м²;

Γ_{∞} – предельная адсорбция, моль/м²;

C – равновесная концентрация вещества, моль/дм³;

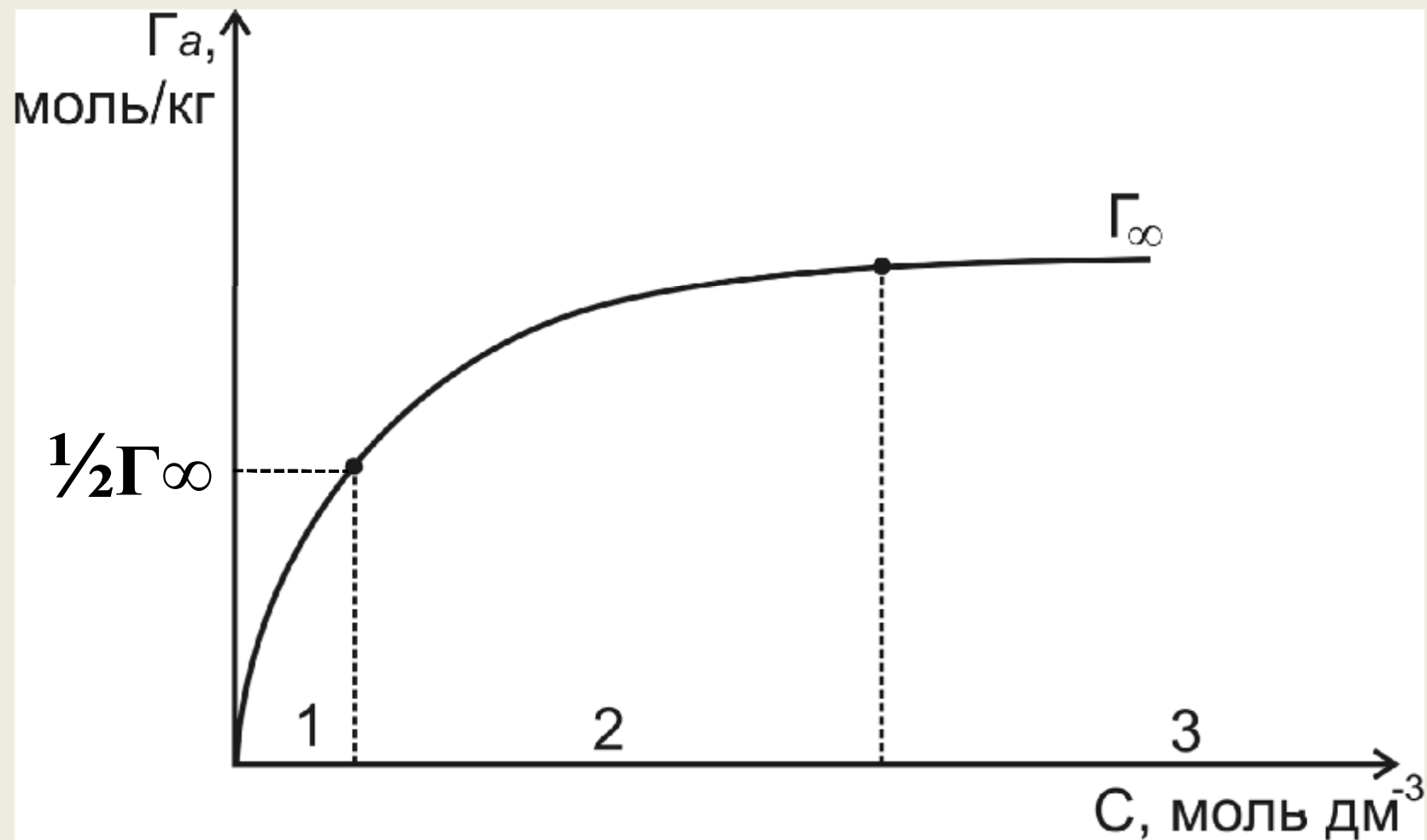
P – равновесное давление вещества, КПа

K – константа адсорбционного равновесия

Характеристика уравнения Лэнгмюра:

1. Имеет теоретическое обоснование;
2. Применимо для подвижной и неподвижной границ раздела фаз;
3. Справедливо для малых и больших концентраций адсорбтива.

Изотерма адсорбции Лэнгмюра



Анализ уравнения Лэнгмюра.

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{K+C}; \Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{P}{P+K}$$

$$K \gg C, \Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{K}$$

$$C \gg K, \Gamma = \Gamma_{\infty}$$

$$C = K, \Gamma = \frac{1}{2} \Gamma_{\infty}$$

Уравнение Фрейндлиха.

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

K, 1/n – эмпирические постоянные,

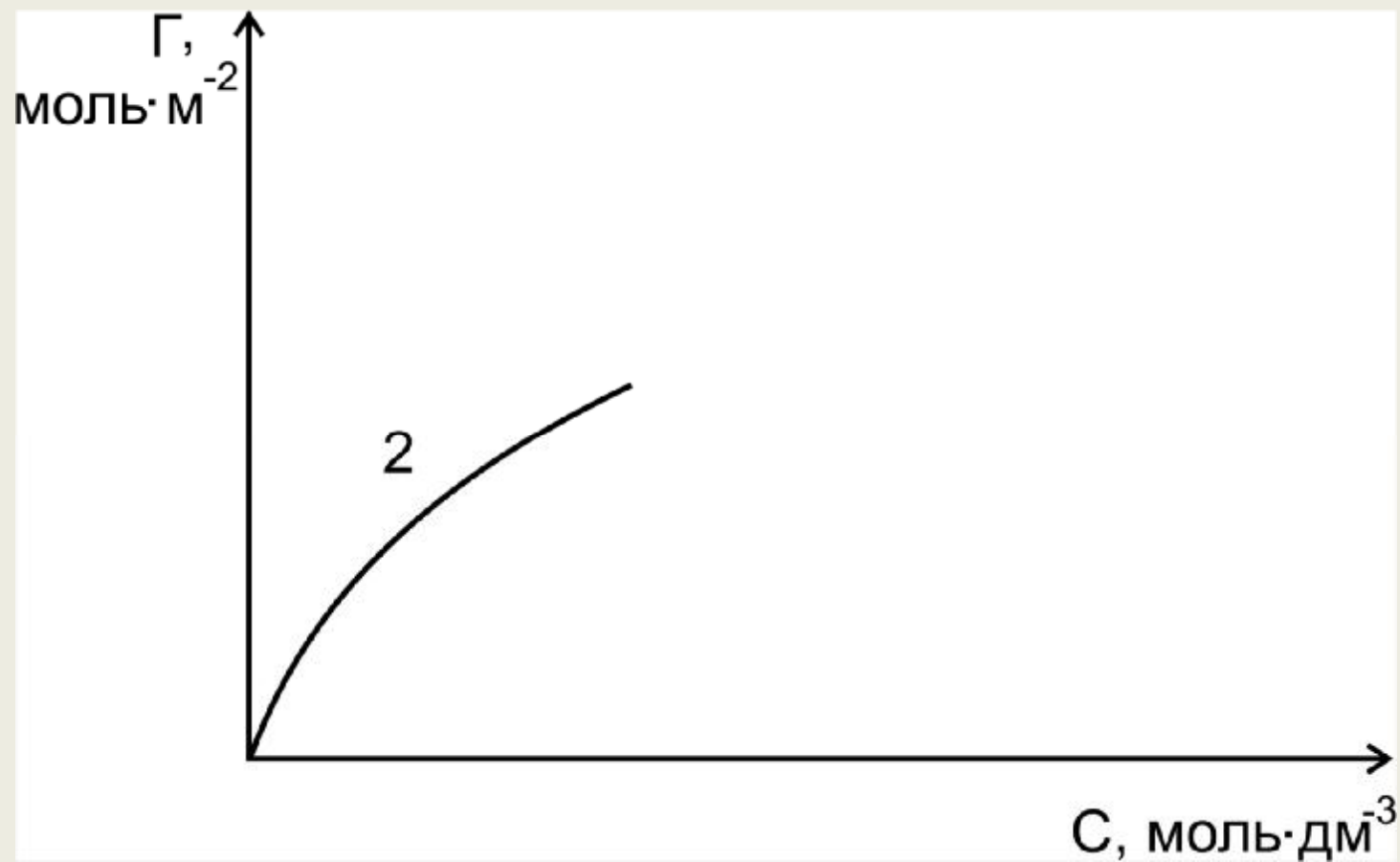
т.е. на основе экспериментальных данных;

C – равновесная концентрация вещества, моль/дм³;

Характеристика уравнения Фрейндлиха:

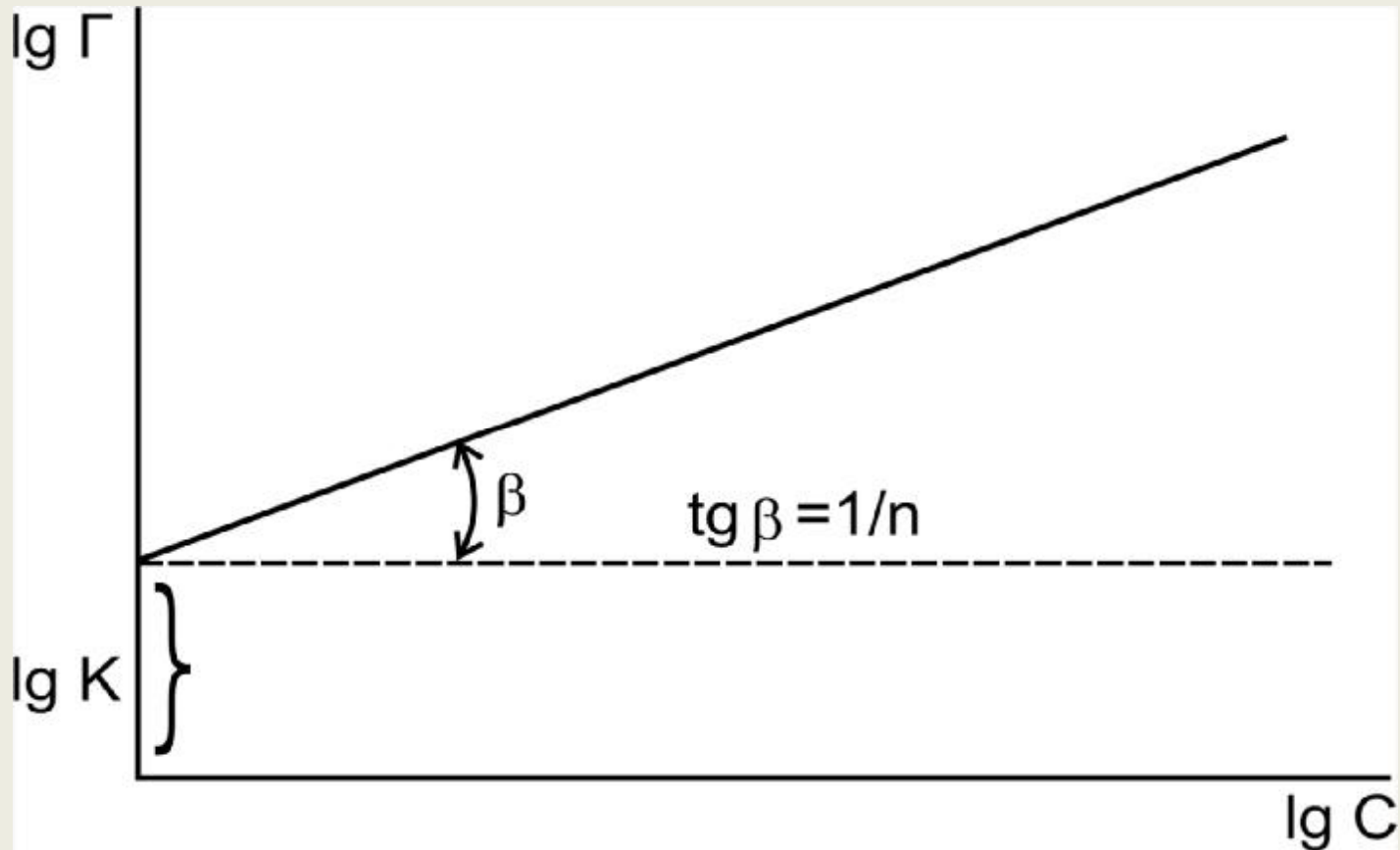
- **Уравнение получено эмпирически (экспериментально);**
- **Применимо только для твердых поверхностей;**
- **Справедливо только для средних концентраций.**

Изотерма адсорбции Фрейндлиха



Графическое нахождение констант в уравнении Фрейндлиха

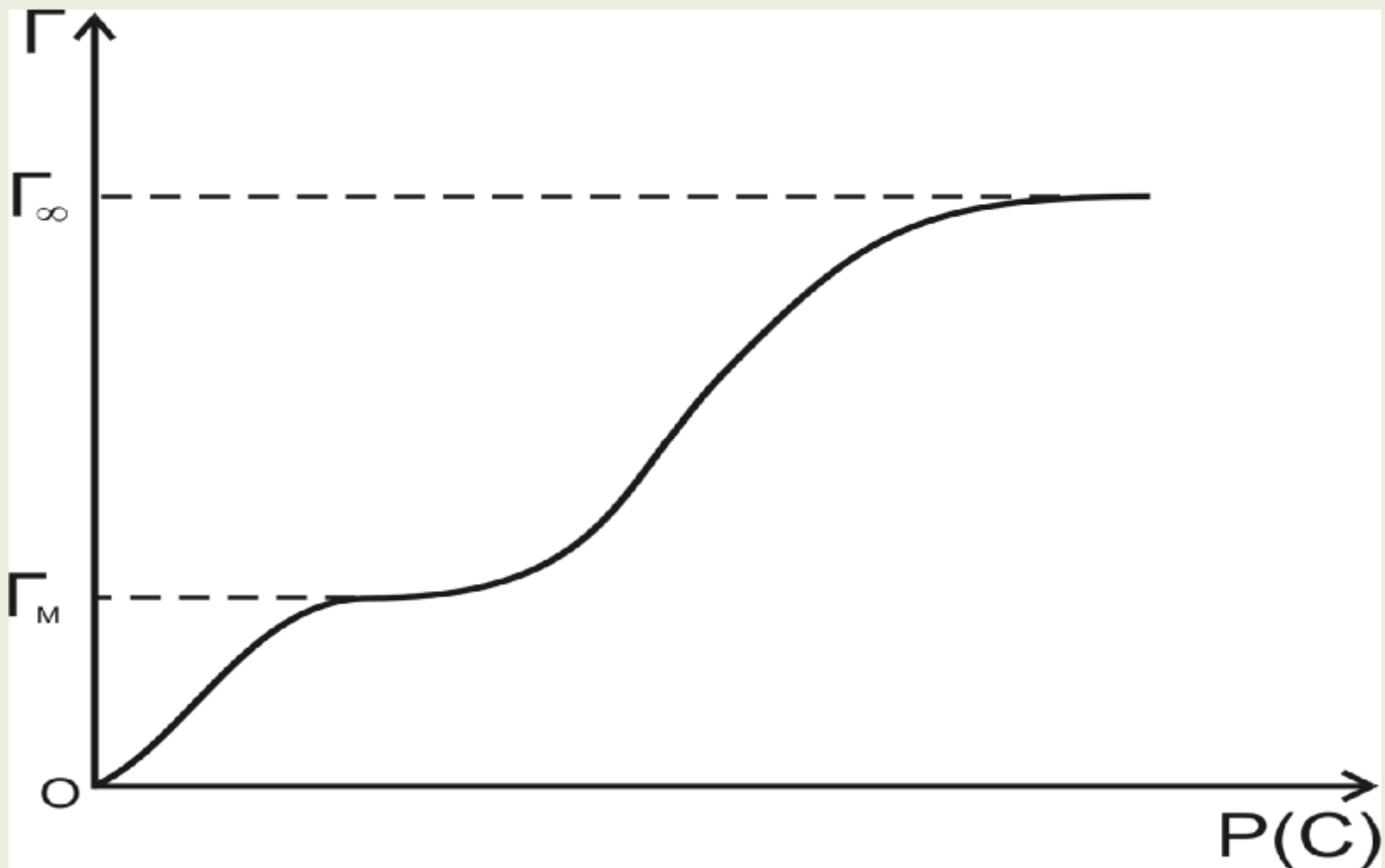
$$\lg \Gamma = \lg K + 1/n \lg C$$



**Полимолекулярная адсорбция. Теория
БЭТ**

**(С. Брунаэр, П. Эммет, Е. Теллер)
(1935 – 1940 г.г.)**

Изотерма молекулярной адсорбции (БЭТ).



Γ_M – насыщение мономолекулярного слоя;

Γ_∞ – предельное насыщение.

Схема строения адсорбционного слоя по теории БЭТ

