

Лекция № 9



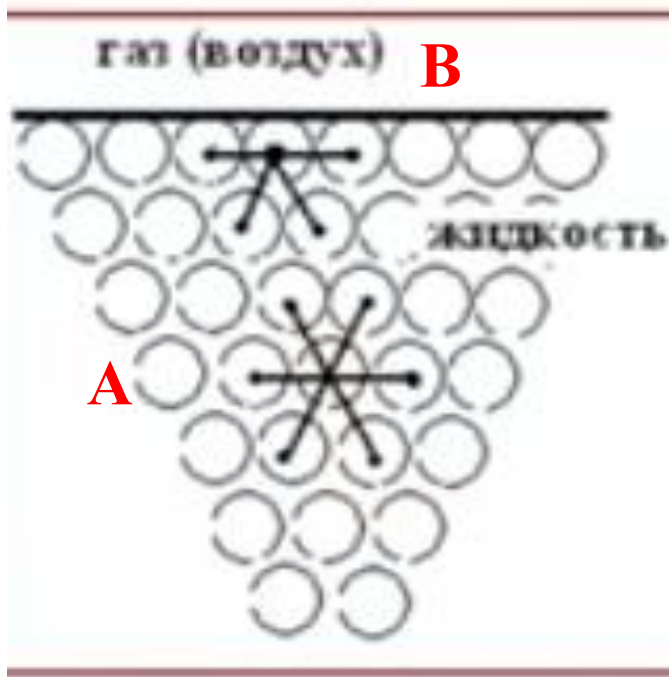
Поверхностные явления:

Адгезия, когезия, смачивание, растекание, сорбция

Поверхность

Типы фазовых равновесий:

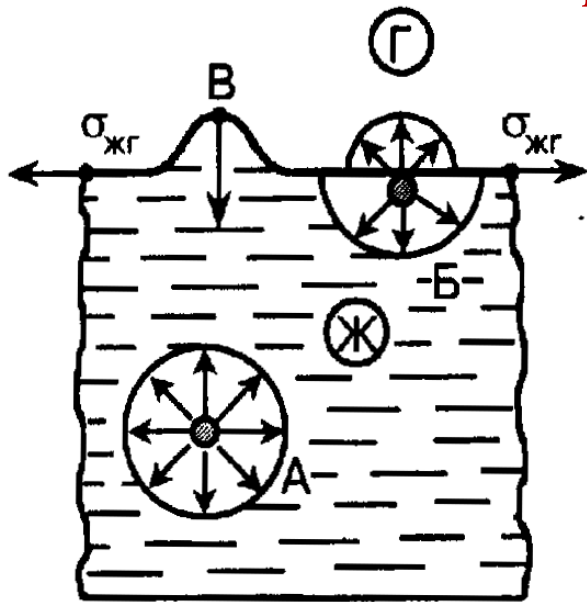
Ж-Ж; Г-Ж; Т-Т



Поверхностные явления — процессы, происходящие на границе раздела фаз и возникающие в результате взаимодействия сопряженных фаз. Поверхностные явления обусловлены наличием на границе раздела фаз поля нескомпенсированных межатомных, межмолекулярных сил, которое возникает вследствие разного состава и строения контактирующих фаз, различия в природе связей поверхностных атомов сопряженных фаз.

Поверхностный слой — неоднородный тонкий слой, разделяющий объемные фазы и обладающий конечной толщиной и объемом. Он обладает **избыточной свободной энергией**

Поверхностное натяжение как фактор интенсивности поверхностной энергии



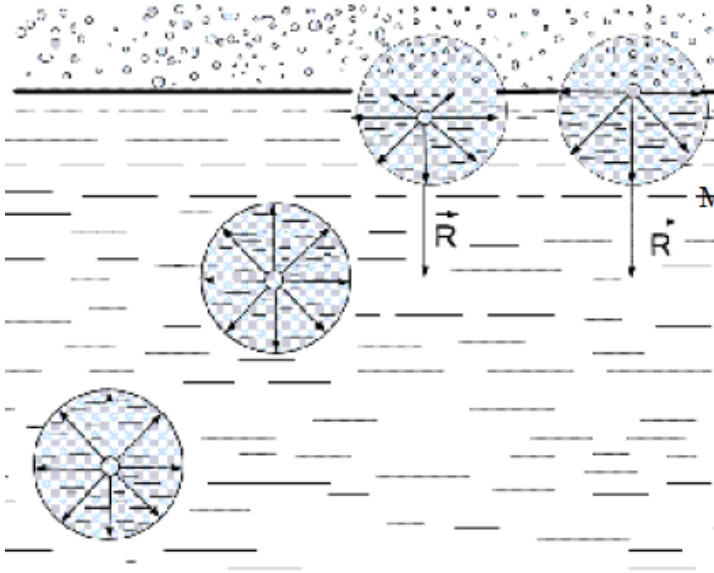
Явления, связанные с избыточной
поверхностной энергией

- ☐ Изменение формы поверхности раздела фаз (прилипание, капиллярные явления, смачивание и т.п.)
- ☐ Явления, связанные с изменением состава поверхностного слоя (адсорбция)
- ☐ Укрупнение частиц (коагуляция)

На поверхностный слой молекул действует сила, направленная в глубь объема. Она называется **поверхностным натяжением (σ)**

Под действием этой силы поверхность стремится сократиться до минимума.

Поверхностное натяжение как фактор интенсивности поверхностной энергии



Избыточная энергия молекул
поверхностного слоя называется
свободной поверхностной энергией:

$$F = \sigma \cdot S$$

S – площадь поверхности раздела фаз.

Поверхностное натяжение (σ) – фактор
интенсивности поверхностной энергии,
обусловленный нескомпенсированным полем
межмолекулярных сил на межфазной
поверхности

$$G_S = \sigma \cdot S$$

поверхностное натяжение – это работа, затрачиваемая на образование
единицы межфазной площади поверхности (Дж/м²).

Или переноса молекулы из объема к поверхности

Поверхностное натяжение

Поверхностное натяжение – это работа, необходимая для создания 1 м² поверхности

$$[\sigma] = \text{Дж/м}^2$$

Поверхностное натяжение – это избыточная энергия , отнесенная к единице площади поверхности

$$[\sigma] = \text{Дж/м}^2$$

Поверхностное натяжение зависит

- от природы жидкости
- от температуры
- от давления
- от концентрации растворенного вещества
- от примесей
- рН раствора

Факторы, влияющие на поверхностное натяжение

1) от природы вещества

Значения σ .

расплав железа - 1498 мДж/м²

Hg = 486,5 мДж/м².

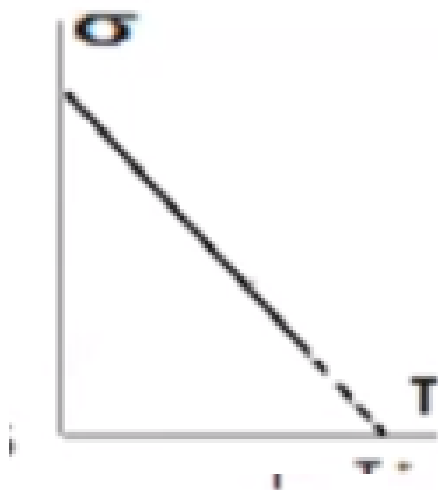
органические жидкости – 15-100 мДж/м².

вода – 72,7 мДж/м².

сжиженные гелий - 0,22 мДж/м²



2) от температуры



T^* - абсолютная температура кипения (ввел Менделеев). Нет границы раздела фаз

Д.И. Менделеев : «для каждой жидкости должна существовать такая температура, при которой ее поверхностное натяжение становится равным нулю и «вся жидкость должна сделаться телом без сцепления – газом, т.е. превратиться в пар». Эта температура позже получила название «критическая точка» (Авенариус) или критическая температура.»

$$\sigma_T = \sigma_0 + \alpha \cdot \Delta T,$$

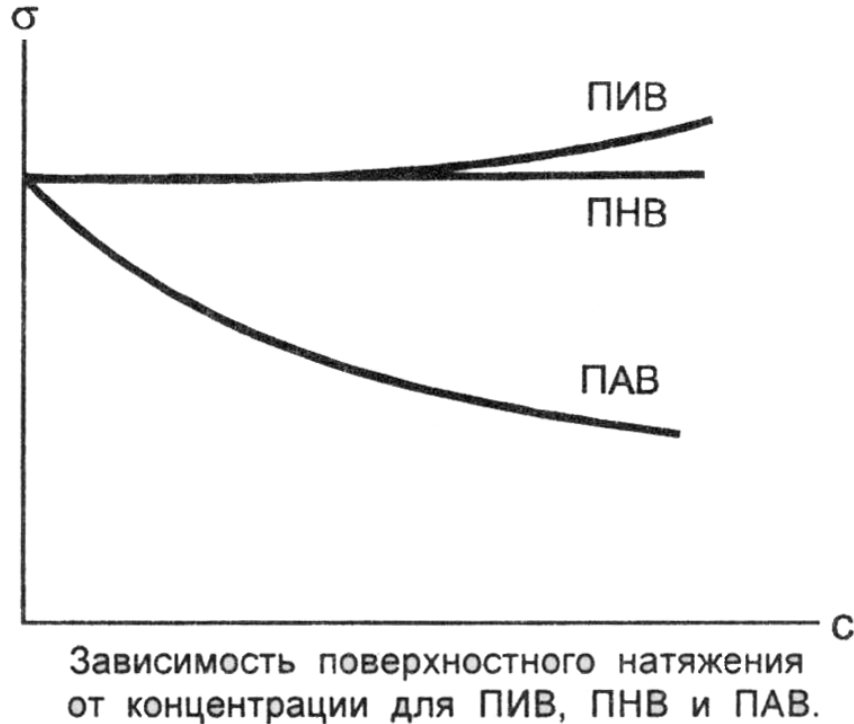
где σ_T и σ_0 – поверхностные натяжения соответственно при температуре T и при стандартной температуре T_0 ; α – температурный коэффициент поверхностного натяжения ($\alpha = -0,1 \dots -0,2$ мДж/(м²·K)); $\Delta T = T - T_0$.

Факторы, влияющие на поверхностное натяжение

3) от присутствия других веществ

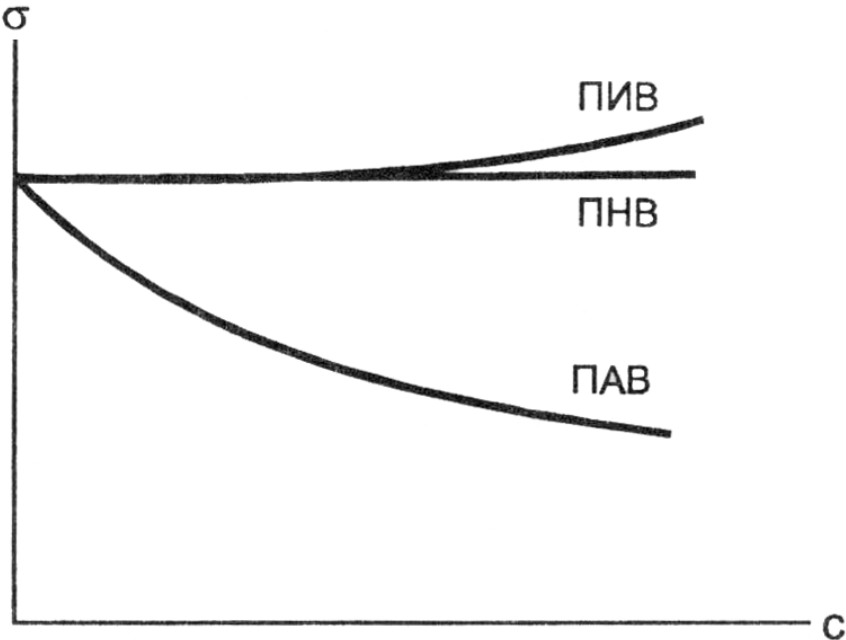
Вещества, имеющие поверхностное натяжение меньше, чем поверхностное натяжение растворителя и способные понижать поверхностное натяжение раствора называются ПАВ (**поверхностно- активными**).

ПИВ (**поверхностно-инактивные**) – вещества, растворение которых вызывает повышение поверхностного натяжения жидкостей.



Способность вещества понижать поверхностное натяжение данной границы раздела фаз называют **поверхностной активностью**.

Количественной мерой способности растворенного вещества к понижению поверхностного натяжения раствора является величина производной поверхностного натяжения по концентрации $d\sigma/dC$.



Зависимость поверхностного натяжения от концентрации для ПАВ, ПНВ и ПИВ.

Свойства ПИВ

Поверхностно-инактивные вещества

- а) $\sigma_{ПИВ} > \sigma_0$;
- б) ПИВ хорошо растворимы в растворителе и более полярны, чем чистый растворитель;
- в) ПИВ – электролиты, ионы которых окружены сольватной оболочкой, препятствующей выходу иона в поверхностный слой. (соли, кислоты, основания)

Свойства ПНВ

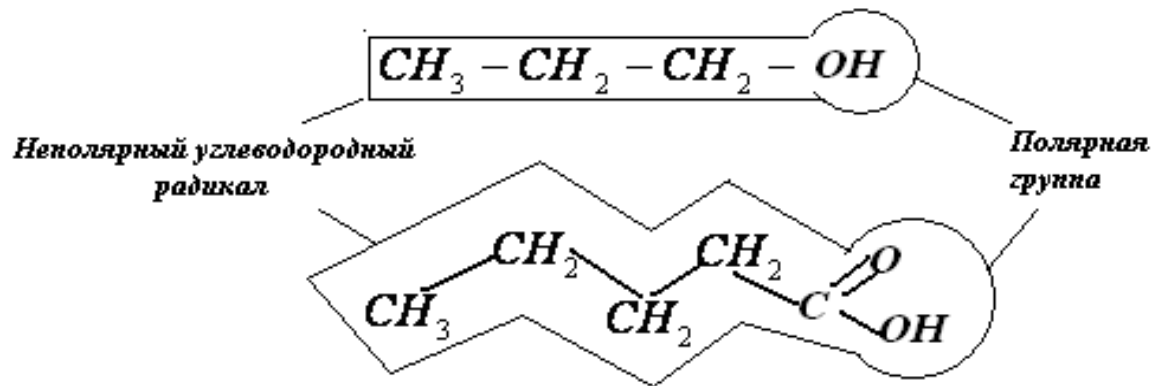
Поверхностно-неактивные вещества

- а) $\sigma_{ПНВ} = \sigma_0$;
- б) ПНВ – растворы углеводов (сахароза, фруктоза, глюкоза) и многоатомных спиртов (глицерин).

Свойства ПАВ

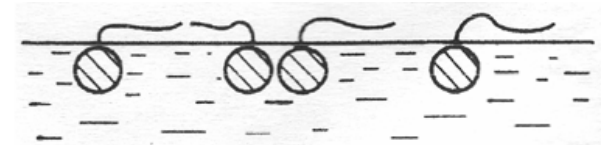
Поверхностно-активные вещества

- а) $\sigma_{\text{ПАВ}} < \sigma_0$;
- б) ПАВ сравнительно малорастворимы и менее полярны, чем чистый растворитель;
- в) Молекулы ПАВ имеют дифильное строение, состоят из гидрофильной (полярная группа) и гидрофобной (углеводородная цепь, радикал) группировок.
- г) ПАВ - полярные органические вещества. В качестве полярных групп могут выступать: $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}$, $-\text{CHO}$, $-\text{SO}_2\text{H}$.



Строение адсорбционного слоя на границе раствор - газ

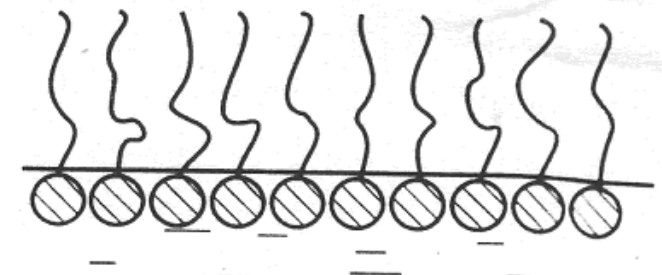
$C_{\text{ПАВ}}$ мала — псевдогазовые
пленки



$C_{\text{ПАВ}}$ средняя - псевдожидкие
пленки

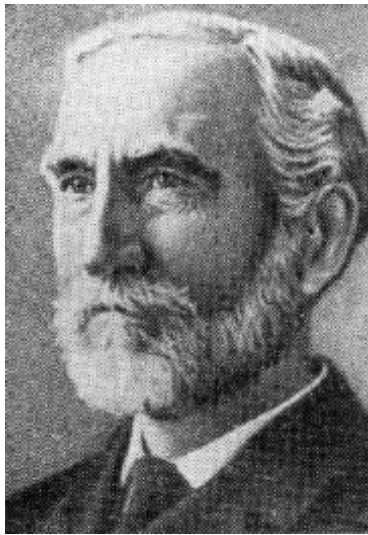


$C_{\text{ПАВ}}$ велика (Γ_{∞}) -
«молекулярный
Ленгмюра» частокол



Применение пленок

- гашение волн;
- предотвращение высыхания водных бассейнов (озер), скорость испарения воды уменьшается на 60-90% (США, озеро Онтарио покрыто гексадеканолом).



Уравнение Гиббса

Исходя из второго закона термодинамики американский ученый Дж. Гиббс в 1876г. вывел важное уравнение, связывающее величину адсорбции со способностью растворенного вещества изменять поверхностное натяжение раствора

ГИББС Джозайя Уиллард
(11.02.1839-28.04.1903)

$$\Gamma = - \frac{c_p}{RT} \frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$$

c_p - равновесная концентрация вещества, моль/л;

T - абсолютная температура;

$\Delta\sigma/\Delta c$ - поверхностная активность, Дж/м² или Н/м);

R - универсальная газовая постоянная
(8.31·10³ Дж/моль·град).

Адсорбция на границе жидкий раствор-газ.

Уравнение Гиббса

$$\Gamma = - \frac{c_p}{RT} \frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$$

Физический смысл поверхностной активности состоит в том, что она представляет силу, удерживающую вещество на поверхности и отнесенную к единице гиббсовской адсорбции.

$g = -d\sigma/dc$ называют **поверхностной активностью** растворенного вещества.

Направление процесса — концентрирование вещества в поверхностном слое или, наоборот, нахождение его в объеме жидкой фазы — определяется знаком производной $d\sigma/dc$.

Поверхностная активность

Способность растворённых веществ изменять поверхностное натяжение (σ) рас

(г) (Дж·м)/моль

$$g = -\frac{d\sigma}{dC}$$

ывается поверхностной активностью

Физический смысл:

g - сила, удерживающая вещество на поверхности, рассчитанная на единицу Г.

По знаку изменения поверхностного натяжения водные растворы можно разделить на три группы

1 группа	2 группа	3 группа
растворы поверхностно-инактивных веществ (ПИВ)	растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ)	растворы поверхностно-неактивных веществ (ПНВ)
незначительно увеличивающих поверхностное натяжение растворителя ($\sigma_2 - \sigma_1 > 0$, $g < 0$) $\sigma_{\text{ПИВ}} > \sigma_0$	уменьшающих поверхностное натяжение растворителя ($\sigma_2 - \sigma_1 < 0$, $g > 0$). $\sigma_{\text{ПАВ}} < \sigma_0$	не влияют на поверхностное натяжение растворителя

Эмпирическое уравнение Б.А.Шишковского



Эмпирическое уравнение, характеризующее изменение σ от концентрации ПАВ (C) в растворе

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = B \ln(1 + AC) \quad - \frac{d\sigma}{dC} = \frac{AB}{1 + AC}$$

B - константа для всего гомологического ряда,

A - константа **для данного ПАВ**. При температуре 20 °C, $A \approx 0,2$;

Богдан Шишковский
([пол.](#) *Bohdan Szyszkowski*);
[20.06.1873-13.08.1931](#),

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right) = -\frac{C}{RT} \cdot \left(-\frac{BA}{1 + AC} \right) = \frac{B}{RT} \cdot \frac{AC}{1 + AC}$$

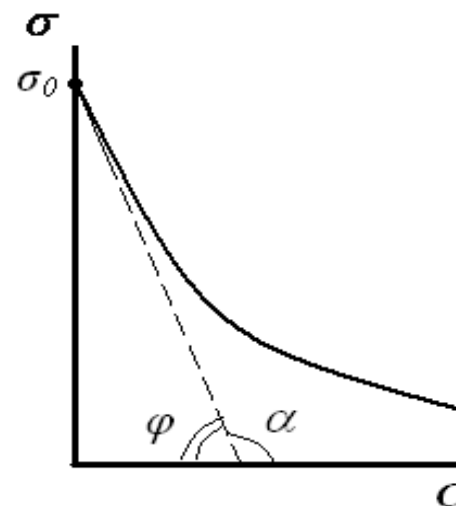
Физический смысл констант уравнения Шишковского

- константа **B** определяет предельную адсорбцию (независимо от длины углеводородного радикала в гомологическом ряду, каждая молекула занимает одну и ту же площадь в поверхностном слое);
- константа **A** - равновесный характер адсорбции (константа равновесия).

Поверхностная активность

Поверхностная активность (g) - способность вещества понижать поверхностное натяжение (Дж·м/моль, Н·м²/моль).

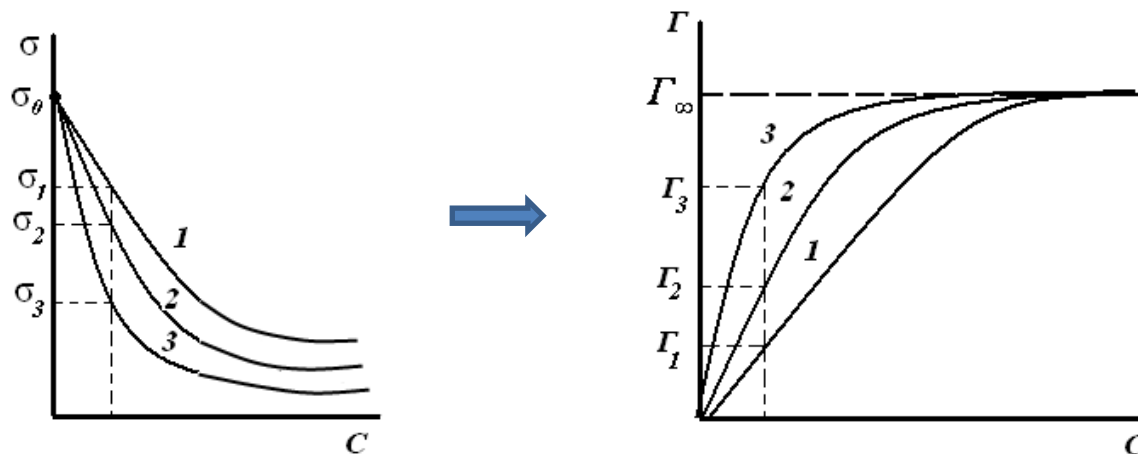
$$g = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial C}\right)_{C \rightarrow 0} = -\operatorname{tg} \alpha = \operatorname{tg} \varphi \quad \Gamma = \frac{C}{RT} g$$



Правило Дюкло - Траубе: при увеличении углеводородного радикала на группу $-CH_2-$ поверхностная активность увеличивается в 3 – 3,5 раза.

1 – C_3H_7OH ; 2 – C_4H_9OH ; 3 – $C_5H_{11}OH$.

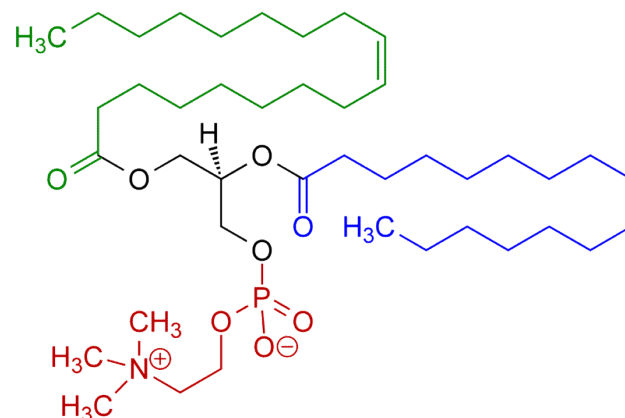
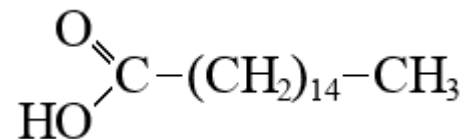
$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = \text{const} \approx 3,0 \div 3,5$$





Какие вещества относятся к ПАВ?

- 1) пальмитиновая кислота;
- 2) нитрат калия;
- 3) сахароза;
- 4) лецитин.



К ПАВ относят вещества, поверхностное натяжение которых значительно ниже, чем чистого растворителя ($\Delta\sigma < 0$), как правило, это вещества дифильного строения с количеством атомов углерода $n \geq 8$. Пальмитиновая кислота ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$) и лецитин относятся к ПАВ, так как их молекулы имеют лиофильное строение. Электролиты являются ПИВ. Нитрат калия — сильный неорганический электролит, поэтому является поверхностно-инактивным веществом, сахароза ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) — дисахарид с полярными молекулами, хорошо растворима в воде, не проявляет поверхностной активности, является ПНВ



По отношению к какой жидкости оливковое масло, поверхностное натяжение которого 0.033 Н/м , будет поверхностно активным?

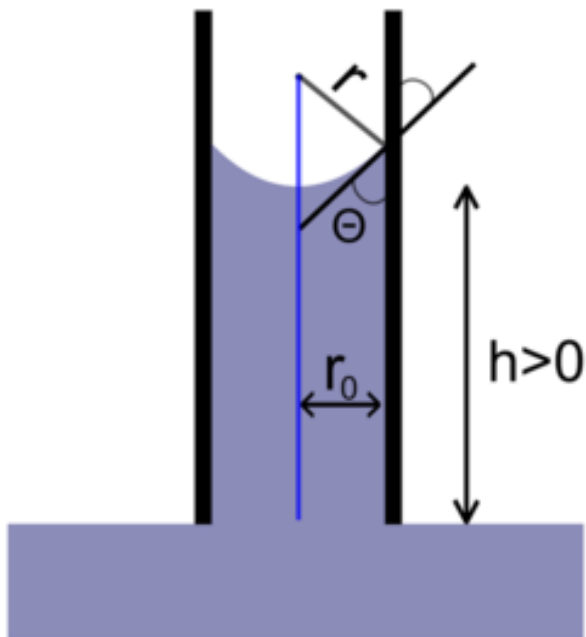
- 1) Глицерин ($\sigma = 0.047 \text{ Н/м}$);
- 2) Бензол ($\sigma = 0.029 \text{ Н/м}$);
- 3) Уксусная кислота ($\sigma = 0.027 \text{ Н/м}$).

1 – глицерин, так как оливковое масло снизит его поверхностное натяжение ($\sigma \text{ оливкового масла} < \sigma \text{ глицерина}$). $\sigma_{ПAB} < \sigma_0$;

Способы определения поверхностного натяжения

Статические методы	Динамические методы
Метод поднятия в капилляре Метод Вильгельми Метод лежащей капли Метод определения по форме висячей капли. Метод вращающейся капли	Метод Дю Нуи (метод отрыва кольца) Стагмометрический, или метод счета капель. Метод максимального давления пузырька. Метод осциллирующей струи Метод стоячих волн Метод бегущих волнольца).
В статических методах поверхностное натяжение определяется у сформировавшейся поверхности, находящейся в равновесии.	<i>связаны с разрушением поверхностного слоя.</i> Динамические методы могут быть применены для определения равновесного поверхностного натяжения и динамического поверхностного натяжения. Например, для раствора мыла после перемешивания поверхностное натяжение 58 мДж/м², а после отстаивания - 35 мДж/м². То есть поверхностное натяжение меняется.

Статический метод: Капиллярный метод



$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{r_0(\rho - \rho_0)g}$$

Метод измерения капиллярного поднятия основан на определении разности уровней жидкости в капилляре радиуса r и в широком сосуде. Расчет проводится по формуле Жюрена

h - высота поднятия столба жидкости

Θ - угол смачивания жидкостью стенки капилляра

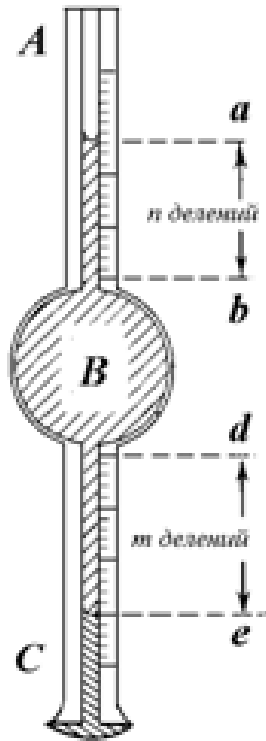
g — ускорение свободного падения

ρ — плотность жидкости

ρ_0 — плотность газовой фазы

r_0 — радиус капилляра

Динамический метод: Метод счета или взвешивания капль (сталагмометрический)



Сталагмометрический метод основан на измерении массы капль P , образующихся при вытекании жидкости из вертикальной трубки с радиусом выходного отверстия r

Если жидкости хорошо смачивают материал капилляра, то, пренебрегая различием между углами смачивания, можно проводить относительное измерение поверхностного натяжения, используя стандартную жидкость. В этом случае обычно принимают, что масса капль P в момент отрыва пропорциональна поверхностному натяжению на границе раздела жидкость–пар, т.е.

$$P = ks$$

где k – постоянная данного прибора.

Массу одной капль определяют, подсчитывая число капль (n), вытекающих из сталагмометра объемом V :

При калибровке сталагмометра стандартной жидкостью $\sigma/\sigma_0 = P/P_0$, поэтому

$$\sigma = \sigma_0 \frac{\rho n_0}{n \rho_0}$$

Явления на границе раздела фаз

1. Адгезия

- когезия
- смачивание
- растекание

2. Сорбция

- абсорбция
- адсорбция

Когезия

сила притяжения между
сходными молекулами



Адгезия

сила притяжения между
разнородными веществами



Когезия (от лат. cohaesus – сцепленный, связанный) – внутрифазное сцепление молекул (ионов) **однородного** физического тела, обусловленное межмолекулярным взаимодействием или химической связью

Адгезия (от лат. adhaesio – прилипание) – это межмолекулярное притяжение между поверхностями двух соприкасающихся **разнородных** твердых или жидких фаз.

Характеристика адгезии

Межфазное взаимодействие, или взаимодействие между приведенными в контакт поверхностями конденсированных тел разной природы, называют **адгезией (прилипанием)**

Более плотную из участвующих в адгезионном контакте фаз называют **субстратом**, менее плотную — **адгезивом**

Различают адгезию между двумя жидкостями, между жидкостью и твердым телом и между двумя твердыми телами.



Виды адгезии

Основные два варианта сцепления материалов — пластичная и жёсткая фиксация. В зависимости от производственных задач используются несколько видов адгезии

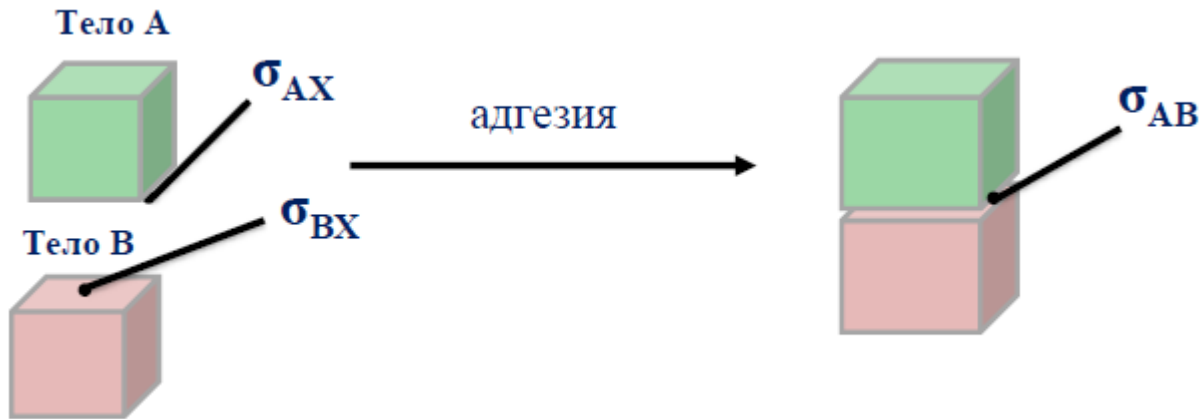
Метод	Характеристика	Сфера применения
Химический	Наиболее прочный способ	Сварка и пайка
Диффузионный	Прочный, но перечень материалов ограничен	Соединение полимеров с гладкими поверхностями
Физический	Основан на притяжении противоположно заряженных частиц	Применяется в различных областях, включая медицину
Механический	Молекулы адгезивного вещества проникают в поверхностный слой соединяемого элемента	Используется для шероховатых поверхностей (либо покрытых специальной грунтовкой)

АДГЕЗИЯ БИФИДО- И ЛАКТОБАКТЕРИЙ



Среди многочисленных функций, выполняемых индигенной микрофлорой, ведущей признается обеспечение колонизационной резистентности. Это придает индивидуальную и анатомическую стабильность микрофлоре, обеспечивает предотвращение заселения биотопа посторонними микроорганизмами и распространение нормофлоры за пределы их естественного места обитания

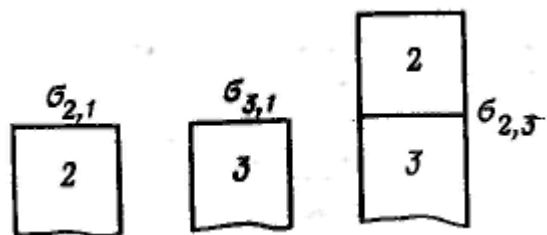
Адгезия



Адгезия, зависит от следующих факторов:

- площади фактического контакта;
- состояния поверхности контакта;
- смачиваемости субстрата адгезивом
- вязкости адгезива

Уравнение Дюпре



Чтобы получить соотношение между работой адгезии и поверхностными натяжениями взаимодействующих компонентов, представим себе две конденсированные фазы 2 и 3, имеющие поверхности на границе с воздухом 1, равные единице площади. Это могут быть две жидкости или жидкость и твердое тело

Для упрощения вывода будем считать, что они взаимно нерастворимы. При совмещении этих поверхностей происходит адгезия. Так как система останется двухфазной, то возникнет межфазное натяжение, равное $\sigma_{2,3}$. В результате первоначальная энергия Гиббса системы уменьшается на величину, равную работе адгезии:

$$\Delta G + W_a = 0 \text{ или } W_a = -\Delta G$$

Для начального и конечного состояний системы имеем

$$G_{\text{нач}} = \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1} \text{ и } G_{\text{кон}} = \sigma_{2,3}$$

где $\sigma_{2,1}$, $\sigma_{3,1}$, $\sigma_{2,3}$ - соответственно поверхностное натяжение второго и третьего тела на границе с газом и межфазное натяжение на границе второго тела с третьим. Изменение энергии Гиббса системы в процессе адгезии равно

$$\Delta G = G_{\text{кон}} - G_{\text{нач}} = \sigma_{2,3} - \sigma_{2,1} - \sigma_{3,1} \quad W_a = \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1} - \sigma_{2,3}$$

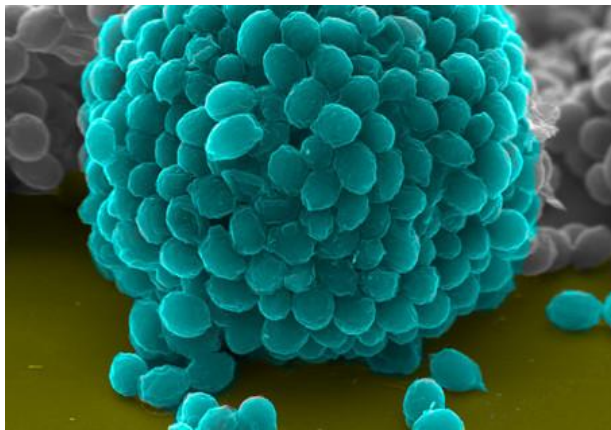
Уравнение Дюпре

Уравнение Дюпре отражает закон сохранения энергии при адгезии.

Из него следует, что работа адгезии тем больше, чем больше поверхностные натяжения исходных компонентов и чем меньше конечное межфазное натяжение.

В то же время чем больше работа адгезии, т. е. межфазное взаимодействие, тем меньше межфазное натяжение.

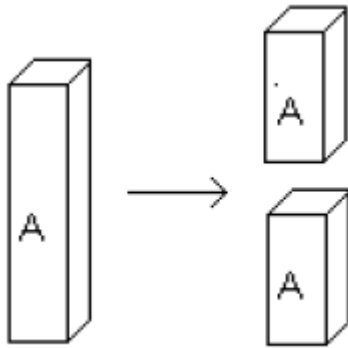
Межфазное натяжение станет равным нулю, когда исчезнет межфазная поверхность, что происходит при полном растворении фаз.



Когезия

Взаимодействие (сцепление) молекул, атомов, ионов внутри одной фазы называют **КОГЕЗИЕЙ**

Работа когезии определяется затратой энергии на обратимый изотермический разрыв тела по сечению, равному единице площади.



Используя уравнение Дюпре для работы когезии, получим:

$$W_{\text{ког}} = \sigma_{\text{А/Г}} + \sigma_{\text{А/Г}} - \sigma_{\text{А/А}}$$

Поскольку граница раздела внутри однородной фазы отсутствует, то получаем связь поверхностного натяжения жидкости с работой когезии для жидкой фазы

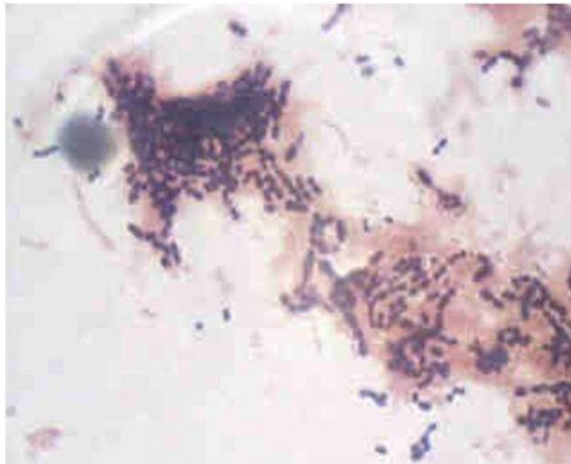
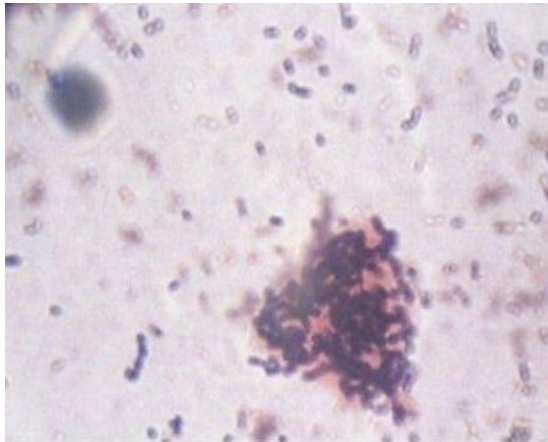
$$A_{\text{ког}} = 2\sigma_{\text{А/Г}}$$

где σ — удельная свободная поверхностная энергия (для твердых тел) или поверхностное натяжение (для жидкостей) на границе раздела между конденсированной и газовой фазами.

КОГЕЗИЯ (АГРЕГАЦИЯ КЛЕТОК)

К механизмам, гарантирующим стабильность микробного консорциума, **кроме адгезии** относится также **когезия (агрегация клеток)**.

Микрокартина бифидобактерий В. longum ДК-100 (увеличение 1x1000)

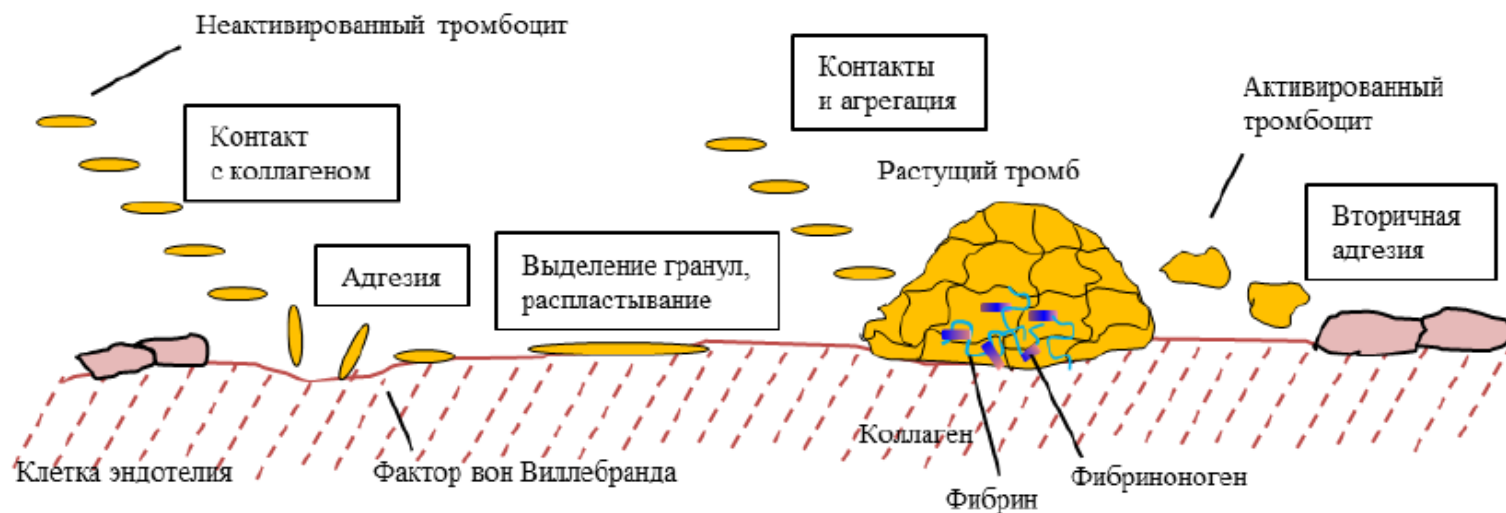


внесение [пищевых волокон](#) приводит к агрегации клеток бифидобактерий и формированию микроколоний. Согласно современным данным, механизм позитивного эффекта пищевых волокон, растворимых β -глюканов овса и ячменя и нерастворимых высокомолекулярных полисахаридов, заключается в создании дополнительной площади для фиксации бифидобактерий и биотрансформации пищевых волокон с образованием доступных источников углерода и энергии. Из литературных данных известно, что адсорбция и иммобилизация на биоволокнах защищают клетки бифидобактерий при стрессовых воздействиях.

Адгезия тромбоцитов на базальной мембране и на коллагеновых волокнах повреждённой сосудистой стенки

Первичная адгезия тромбоцитов

Агрегация тромбоцитов



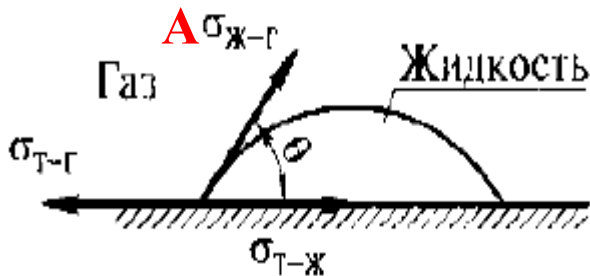
Основные этапы образования тромба

Смачивание и растекание

Смачивание – адгезия жидкости на твердой поверхности

Растекание – предельное смачивание . Используется для нанесения пленок и покрытий

При одновременном контакте трех фаз условия равновесия системы определяются соотношением адгезии трех фаз. При нанесении капли жидкости на твердую поверхность возможны три случая:



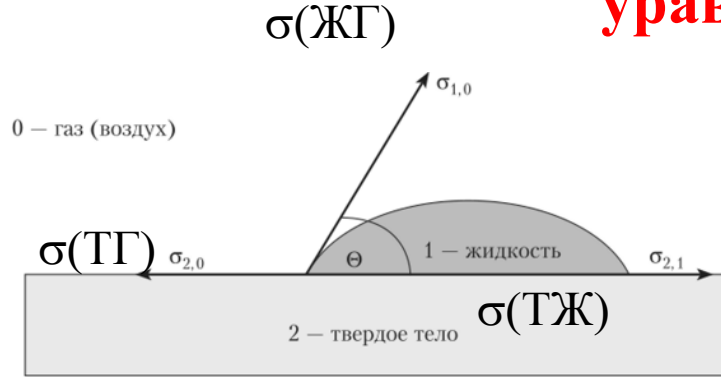
- 1) капля неограниченно растекается по поверхности, смачивая ее;
- 2) капля на поверхности сохраняет сферическую форму;
- 3) капля частично разливается по поверхности, образуя с ней угол.

Замкнутая линия смачивания вокруг капли называется **периметром смачивания**.

Количественной мерой процесса смачивания является **краевой угол смачивания** – угол Θ (тэтта) между поверхностью капли и поверхностью твердого тела, измеряемый со стороны жидкости

Смачивание и растекание на границе твердое тело – жидкость – газ

уравнение Юнга



Равновесный краевой угол θ определяется законом Юнга:

$$\cos \theta = (\sigma_{\text{ТГ}} - \sigma_{\text{ТЖ}}) / \sigma_{\text{ЖГ}}.$$

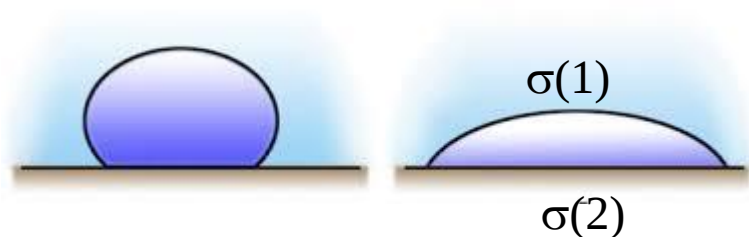
где $\sigma_{\text{ТГ}}$, $\sigma_{\text{ТЖ}}$ и $\sigma_{\text{ЖГ}}$ — удельные свободные поверхностные энергии на границах раздела твердое тело/газ, твердое тело/ жидкость и жидкость/газ.

Величина краевого угла θ зависит от соотношения работ адгезии жидкости к твердому телу ($W_a = \sigma_{\text{ТГ}} + \sigma_{\text{ЖГ}} - \sigma_{\text{ТЖ}}$) и когезии в жидкой фазе ($W_k = 2\sigma_{\text{ЖГ}}$). Эти соотношения позволяют рассчитать работу адгезии жидкости к твердому телу, используя экспериментально определяемые величины $\sigma_{\text{ЖГ}}$ и $\cos \theta$:

$$\cos \theta = \frac{2W_a - W_k}{W_k},$$

$$W_A = \sigma_{\text{ЖГ}} (1 + \cos \theta)$$

Взаимодействие «жидкость-жидкость»



Растекание жидкости с меньшим поверхностным натяжением $\sigma(1)$ по жидкости с бóльшим поверхностным ($\sigma(2)$) натяжением называют **эффектом Марангони**.

Правило Гаркинса

растекание одной жидкости по поверхности другой происходит, если прилипание между двумя жидкостями больше, чем сцепление растекающейся жидкости.

при $W_A - W_K > 0$ происходит растекание,

при $W_A - W_K < 0$, растекание не происходит.

Количественно растекание характеризуется **коэффициентом растекания (φ)**:

$$\varphi = W_A - W_K = \sigma_{ж_1\Gamma} - \sigma_{ж_2\Gamma} - \sigma_{ж_1ж_2}.$$

Если $\varphi > 0$, то происходит растекание, если $\varphi < 0$, то растекание не происходит.

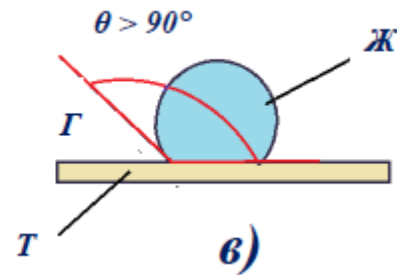
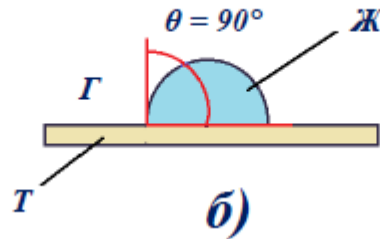
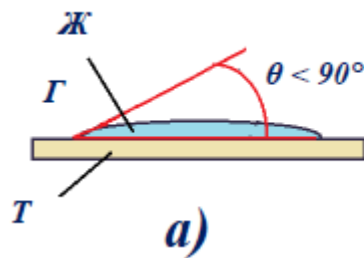
Из уравнений следует:

при $\theta = 0^\circ$ $\cos \theta = 1.0$ $W_a / W_k = 1.0$ (полное смачивание),

$90^\circ > \theta > 0^\circ$ $1 > \cos \theta > 0$ $0.5 < W_a / W_k < 1.0$ (смачивание),

$\theta = 90^\circ$ $\cos \theta = 0$ $W_a / W_k = 0.5$ (равновесие)

$180^\circ > \theta > 90^\circ$ $0 > \cos \theta > -1$ $0 < W_a / W_k < 0.5$ (несмачивание)





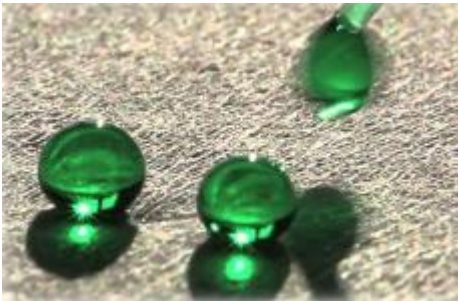
При отборе крови для определения содержания тромбоцитов поверхности стеклянных пластин обрабатывают специальными кремнеорганическими соединениями для придания им гидрофобности с целью предотвращения сорбции и свёртывания крови. Определите значение краевого угла (θ).

1) $\theta < 90^\circ$

2) $\theta = 90^\circ$

3) $\theta > 90^\circ$

По типу избирательного смачивания все твёрдые тела делят на три группы:

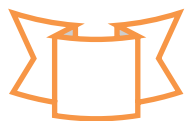
Гидрофильные материалы	Поверхности твёрдых тел переходного типа	Гидрофобные материалы
лучше смачиваются водой, полярными жидкостями, чем неполярными углеводородами. 	Лучше смачивает поверхность та жидкость, которая ближе по полярности к смачиваемому веществу краевой угол приблизительно равный 90°	лучше смачиваются неполярными жидкостями, чем водой. Несмачиваются неполярными жидкостями 

Для сравнительной **оценки лиофильных свойств твердых фаз** П. А. Ребиндер предложил пользоваться отношением теплоты смачивания полярной жидкостью - водой ($Q(\text{H}_2\text{O})$) к теплоте смачивания неполярной жидкостью - бензолом или гексаном ($Q(\text{бензол})$ или $Q(\text{гексан})$) Это отношение он назвал **коэффициентом фильности (β)**

$$\beta = \frac{Q_{\text{смачивания}}^{\text{H}_2\text{O}}}{Q_{\text{смачивания}}^{\text{орг}}} .$$



Для гидрофильной поверхности $\beta > 1$, для гидрофобной $\beta < 1$.



Сильное влияние на смачивание оказывают чистота и микрорельеф поверхности. Величина θ резко меняется при нанесении на твердую поверхность мономолекулярного слоя углеводородов. Например, слой масла на поверхности стали или стекла резко ухудшает ее смачиваемость водой, $\cos\theta$ становится отрицательным. Поэтому очевидна роль очистки поверхности от жиров, масел и других загрязнений детали перед капиллярным контролем. Значительное влияние на смачивание оказывает и пленка оксидов.

СОРБЦИЯ



Сорбция

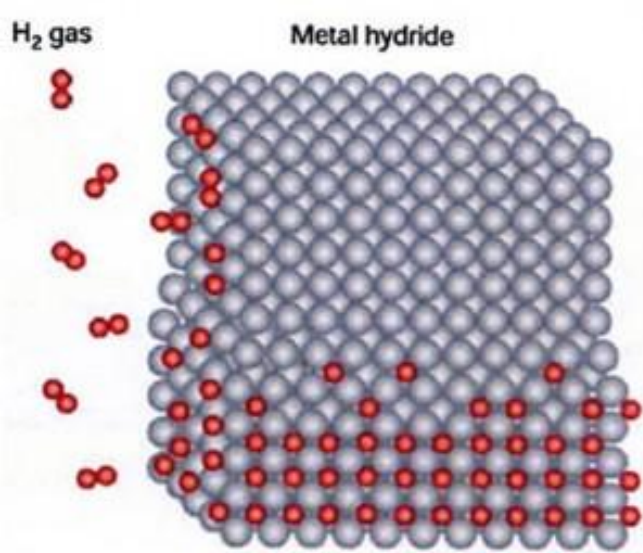
Адсорбция

Изменение концентрации
компонента у поверхности
раздела фаз

Абсорбция

Увеличение концентрации
компонента в объёме одной из фаз
(пары H_2O / H_2SO_4 , HCl / H_2O , H_2 / Pt)

Абсорбция и адсорбция это две разновидности процесса сорбции, то есть поглощения газов, если мы говорим о газоочистных процессах. Разница заключается в том, что в первом случае вредные вещества поглощаются жидкостями, то есть **абсорбентами**, а во втором случае — твердым телом, то есть **адсорбентом**. Абсорбент или адсорбент выбирается в зависимости от того, какой именно компонент нужно извлечь.



Абсорбция

Абсорбция - это химический или физический процесс впитывания одного вещества другим. При этом поглощаемое вещество полностью пропитывает поглощающее.

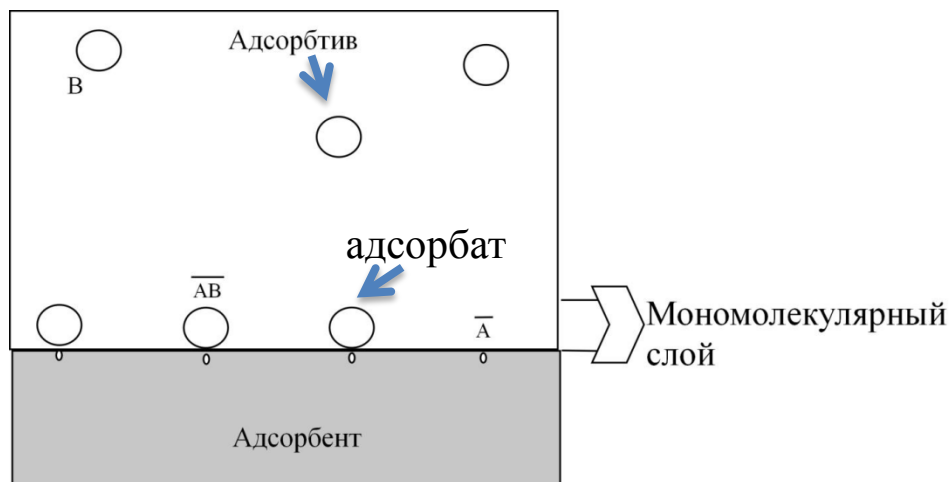
Возможно поглощение газа жидкостью, как в случае с [углекислым газом](#) и гидроксидом натрия, а также поглощение жидкости или газа твердым веществом, как при проникновении воды в гель. Процесс находит широкое промышленное применение, например, при очистке [природного газа](#) сероводород [абсорбируется водным раствором](#) этаноламина. Абсорбция известна во всех отраслях науки; в частности, в ядерной физике нейтроны, образовавшиеся при распаде, поглощаются такими элементами, как бор.

Часто в процессе абсорбции происходит

- увеличение массы абсорбирующего материала,
- существенное увеличение его объема (набухание),
- изменение его физических характеристик – вплоть до агрегатного состояния.

Адсорбция на границе жидкий раствор-газ.

Адсорбция - самопроизвольное изменение концентрации компонента в поверхностном слое по сравнению с его концентрацией в объеме фазы.



Адсорбент - фаза, на поверхности которой происходит адсорбция. Вещество, молекулы которого могут адсорбироваться — **адсорбтивом**, уже адсорбированное вещество - **адсорбатом**. Процесс, обратный адсорбции, называют **десорбцией**.

Виды адсорбции в зависимости от агрегатного состояния

В зависимости от **агрегатного состояния** адсорбента и адсорбтива различают следующие виды адсорбции:

- ☐ Адсорбция на границе жидкость / газ (воздух);
- ☐ Адсорбция на твердом адсорбенте: а) газов; б) жидкостей

Величину адсорбции характеризуют количеством адсорбированного вещества (числом молей n), *отнесённым к единице массы (m) или площади поверхности адсорбента (S)*

$$\Gamma = \frac{n}{S}, \text{ моль} / \text{м}^2 \quad \Gamma = \frac{n}{m}, \text{ моль} / \text{кг}$$

где n — количество адсорбата; S — площадь адсорбента.

Основным уравнением, описывающим равновесие в адсорбционной системе, является термическое уравнение адсорбции, из которого следует, что при установившемся равновесии количество адсорбированного вещества является функцией двух переменных — равновесного давления (p) и температуры (T).

$$A = f(p, T),$$

Адсорбция на разных поверхностях

Классификация адсорбентов

По происхождению	- природные (глина, древесина, уголь); - синтетические (пенопласт, резиновая крошка, смолы)
По химической природе	- углеродные (активированные угли) - минеральные (силикагели, цеолиты); - полимерные (ионообменные смолы, поливинилпирролидон, полимеры и сополимеры на основе дивинилбензола и др.)
По физико-химическим свойствам	- гидрофильные/полярные (силикагель, оксид алюминия) - гидрофобные/неполярные (сажа, активированный уголь)
По рельефу поверхности адсорбента	- макропористые (поры 100 – 200 нм) - мезопористые (2 – 100 нм) - микропористые (< 5 нм) - грубодисперсные - высокодисперсные

Адсорбция газов твёрдыми адсорбентами

На поверхности твердых тел при их контакте с газом или паром происходит положительная адсорбция, т. е. в условиях равновесия концентрация газа на поверхности выше, чем в объеме системы.

Особенности адсорбции газа на твёрдом адсорбенте



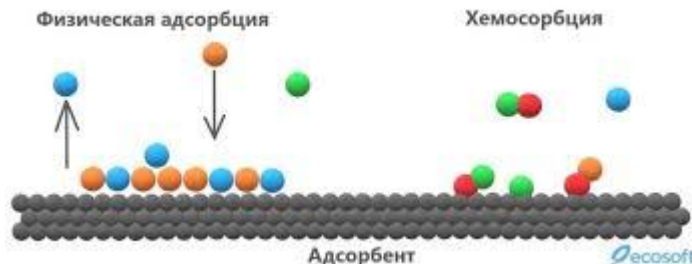
1. Поверхность твердого тела, в отличие от поверхности жидкости, имеет сложный, неоднородный характер.
2. Адсорбция происходит не на всей поверхности, а лишь на активных центрах.
3. Адсорбция кинетически обратима — наряду с адсорбцией газа происходит его десорбция.

Величина адсорбции газа на твердом адсорбенте зависит от

- температуры;
- давления газа в поверхностном слое;
- природы твердого тела;
- природы газа.

Межмолекулярные взаимодействия при адсорбции

ФИЗИЧЕСКАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ



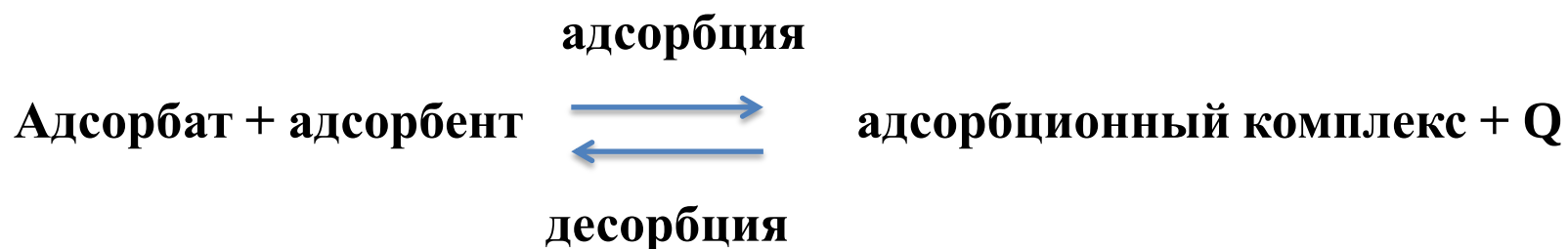
Физическая адсорбция

- ▶ Молекулярная адсорбция
- ▶ Обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия (ван-дер-ваальсовыми силами)
- ▶ Прочность возникающих связей невелика и составляет не более 25 кДж/моль
- ▶ Теплота адсорбции менее 30-40 кДж/моль
- ▶ Как правило обратима

Химическая адсорбция

- ▶ Хемосорбция
- ▶ Поглощение сопровождается химической реакцией
- ▶ Обусловлена действием сил химического сродства, приводящих к химической связи (ионной, ковалентной, или их комбинации)
- ▶ Прочность таких связей достаточно велика и иногда составляет величины до 800 кДж/моль
- ▶ Теплота адсорбции более 40 кДж/моль
- ▶ Может быть обратимой и необратимой

Физическая адсорбция — процесс всегда экзотермический. Теплота, выделяющаяся в процессе адсорбции, называется **теплотой адсорбции**



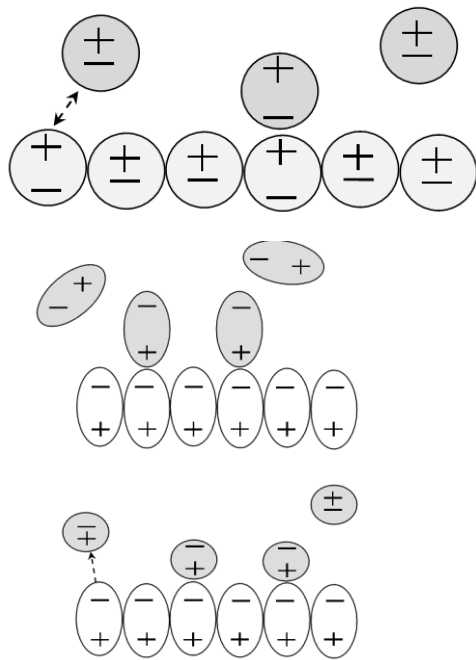
При **химической адсорбции** между молекулами адсорбата и адсорбента образуется прочная химическая связь. Поэтому в отличие от физической адсорбции хемосорбция необратима.

Химическая адсорбция, подобно химическим реакциям, может быть как экзотермической, так и эндотермической

Физическая адсорбция

При **физической адсорбции** взаимодействие адсорбента и адсорбата осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей. Эти адсорбционные силы обеспечивают притяжение атомов (молекул).

Силы Ван-дер-Ваальса включают три вида взаимодействия



Дисперсионное взаимодействие

между молекулами, которые не обладают постоянным дипольным моментом, обусловленное наличием у них внешних слабосвязанных электронов. Мгновенный диполь этой молекулы индуцирует дипольный момент в соседней.

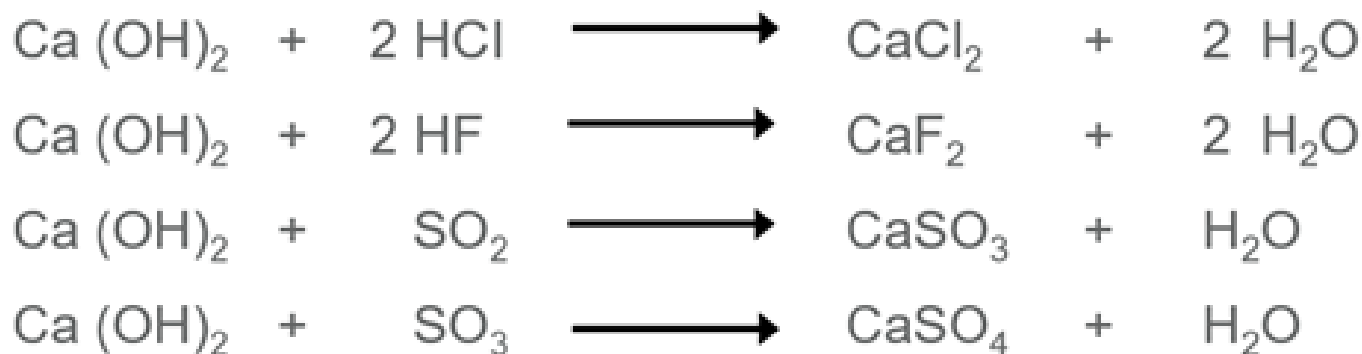
Диполь-дипольное взаимодействие (действие сил Кеезома) называется ориентационным эффектом – взаимодействие двух диполей.

Индукционное взаимодействие (индукционные силы Дебая) возникает между полярной и неполярной молекулами. Оно обусловлено наведением (индукцией) в адсорбированных неполярных молекулах дипольных моментов под влиянием зарядов поверхности в частицах адсорбента.

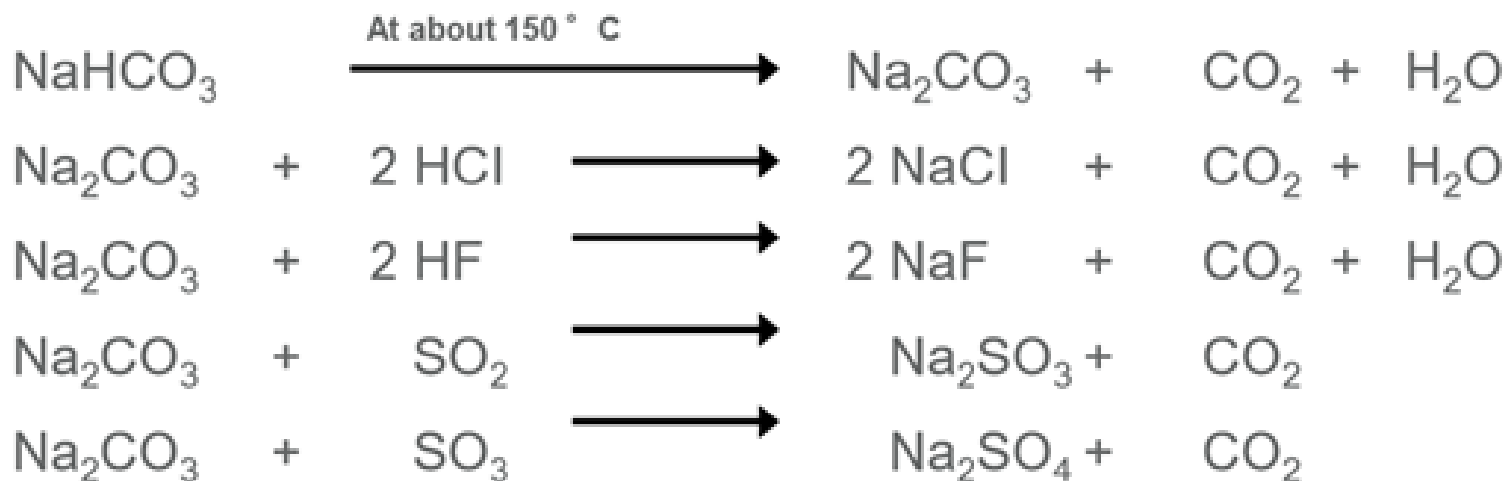
Химическая сорбция

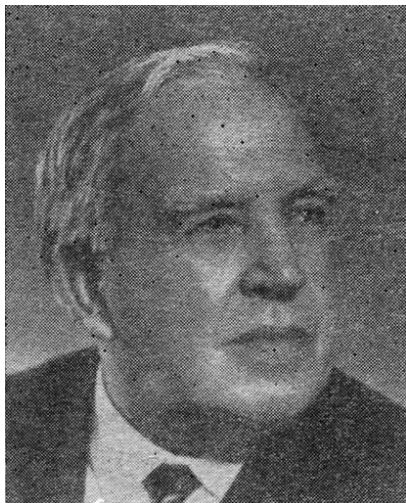
Сухая и полусухая сорбция

Сухая и полусухая сорбция



Сухая сорбция





Правило Ребиндера

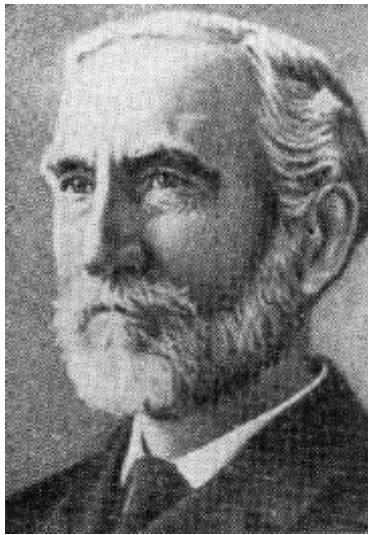
В первую очередь из растворов адсорбируются вещества полярность которых ближе к полярности **Адсорбента** (с наименьшей диэлектрической проницаемостью)

Ребиндер Петр Александрович
(3.10.1898 – 12.07.1972)

С 1942 г. заведовал кафедрой коллоидной химии Московского университета. Изучал влияние адсорбционных слоев на свойства дисперсных материалов, явления смачивания, а также структурообразования. Исследовал ПАВ, закономерности образования и стабилизации пен и эмульсий.

$$\epsilon_{\text{угля}} = 1 < \epsilon_{\text{уксусной к-ты}} = 6 < \epsilon_{\text{воды}} = 81$$





Уравнение Гиббса

Исходя из второго закона термодинамики американский ученый Дж. Гиббс в 1876г. вывел важное уравнение, связывающее величину адсорбции со способностью растворенного вещества изменять поверхностное натяжение раствора

ГИББС Джозайя Уиллард
(11.02.1839-28.04.1903)

$$\Gamma = - \frac{c_p}{RT} \frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$$

c_p - равновесная концентрация вещества, моль/л;

T - абсолютная температура;

$\Delta\sigma/\Delta c$ - поверхностная активность, Дж/м² или Н/м);

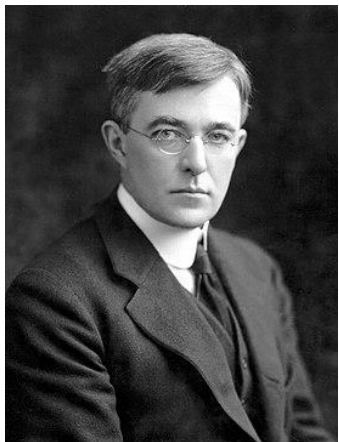
R - универсальная газовая постоянная

(8.31·10³ Дж/моль·град).

$g = -d\sigma/dc$ называют **поверхностной активностью** растворенного вещества.

Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра (ж-ж, ж-г, т-г, т-ж)

Первое теоретическое уравнение изотермы адсорбции было предложено И. Ленгмюром в 1914 г.



Ирвинг Ленгмюр
1881-1957

Нобелевская премия по химии (1932) «за открытия и исследования в области химии поверхностных явлений».

Его именем названа гора на Аляске, а также один из колледжей Нью-Йоркского государственного университета.

допущения

- - молекулы адсорбата не перемещаются по поверхности, а локализованы на отдельных адсорбционных центрах, каждый из которых взаимодействует лишь с одной молекулой газа; в результате образуется мономолекулярный слой;
- - адсорбционные центры энергетически эквивалентны
- - адсорбция на одном центре не влияет на адсорбцию на других центрах.

Допущения

- адсорбция происходит под действием сил, близких по своей природе к химическим;
- адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а лишь на отдельных участках – активных центрах (это углы и ребра кристаллов, впадины и выступы на поверхности, дефекты кристаллической решетки);
- активный центр способен адсорбировать только одну молекулу;
- адсорбированная молекула может переходить в газовую фазу, а ее место может занять другая молекула адсорбата;
- молекулы газа на поверхности адсорбента не взаимодействуют друг с другом.

Если общее число активных центров адсорбента принять равным единице, а через Θ обозначить долю занятых активных центров, то $(1 - \Theta)$ – доля свободных активных центров.

За единицу времени число адсорбированных молекул **n пропорционально давлению адсорбата P и доле свободных активных центров $(1 - \Theta)$:**

$$n_{\text{ад}} = k_1 (1 - \Theta) P$$

Число молекул, переходящих с поверхности в газовую фазу в единицу времени (число десорбирующихся молекул), пропорционально числу занятых активных центров: $n_{\text{дес}} = k_2 \Theta$

При установившемся равновесии

$$n_{\text{дес}} = n_{\text{ад}} \text{ или } k_1(1 - \Theta) P = k_2 \Theta \quad \Theta = \frac{k_1 P}{k_2 + k_1 P} = \frac{(k_1 / k_2) P}{1 + (k_1 / k_2) P} = \frac{bP}{1 + bP}, \quad \Theta = \frac{A}{A_{\infty}}$$

где A – величина адсорбция при доле занятых активных центров Θ ;

A_{∞} – предельная адсорбция при $\Theta = 1$ (когда все активные центры адсорбента заняты молекулами адсорбата).

$$\Theta = \frac{A}{A_{\infty}} = \frac{bP}{1 + bP} \quad A = A_{\infty} \frac{bP}{1 + bP}.$$

Изотерма Ленгмюра

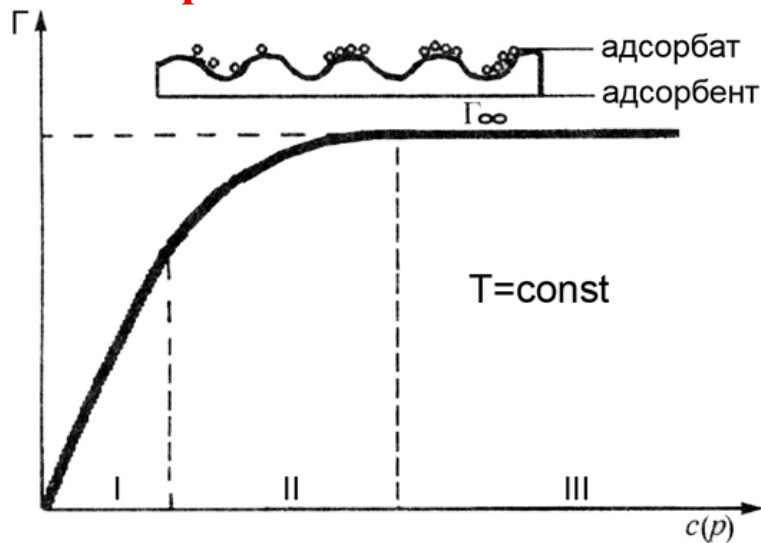
$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C_p}{K + C_p}$$

Γ_{∞} - предельная величина адсорбции;

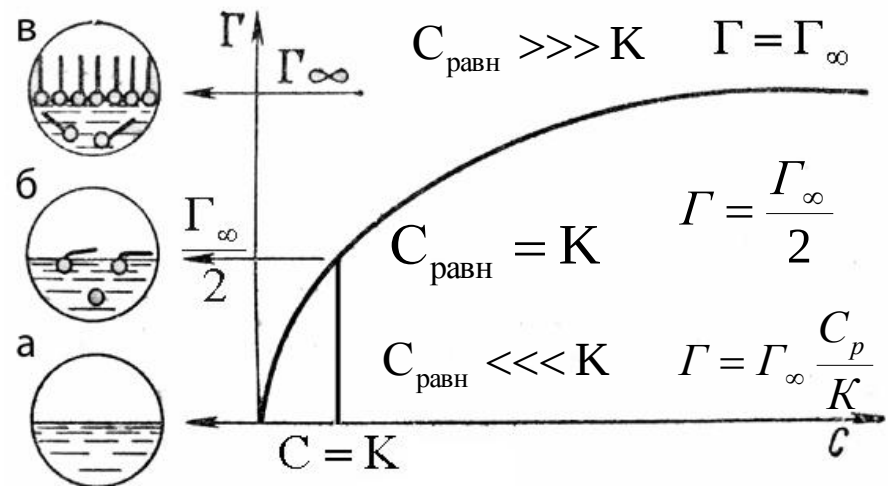
K - константа адсорбционного равновесия (отношение констант скоростей процессов десорбции и адсорбции);

C_p - равновесная концентрация адсорбтива,

Изотерма Ленгмюра для границы раздела «твердое вещество-газ»



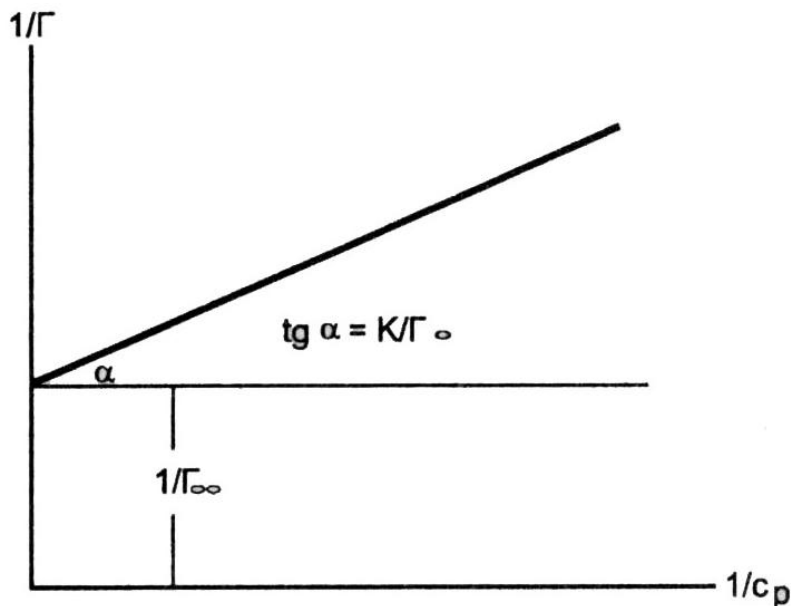
Изотерма Ленгмюра для границы раздела «жидкость-газ»



Определение констант изотермы адсорбции Ленгмюра

Для экспериментального определения предельной величины адсорбции Γ_{∞} и константы адсорбционного равновесия K это уравнение преобразуют в уравнение прямой

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C_p}{K + C_p} \longrightarrow \frac{1}{\Gamma} = \frac{K + c_p}{\Gamma_{\infty} \cdot c_p}; \longrightarrow \frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{K}{\Gamma_{\infty}} \frac{1}{c_p}.$$



Затем строят зависимость $\frac{1}{\Gamma}$ от $\frac{1}{c_p}$.

Тангенс угла наклона прямой равен $\frac{K}{\Gamma_{\infty}}$.

Прямая отсекает на оси ординат отрезок, равный $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$.

Определение площади молекулы и толщины слоя, удельной поверхности вещества

При $c \rightarrow \infty \lim \Gamma = \Gamma_{\infty}$ (определяют экспериментально)

$$S = 1 / \Gamma_{\infty} \cdot N_a$$

$$\delta = \Gamma_{\infty} \cdot M / \rho$$

S - площадь молекулы;

δ - толщина молекулярного слоя

$$S_{y\delta} = \Gamma_{\infty} \cdot N_a \cdot S$$

S -площадь поперечного сечения адсорбированной молекулы;

$S_{уд}$ - удельная поверхность адсорбента, катализатора

...

Гомологический ряд	Полярная группа	$S \cdot 10^{-20}, \text{ м}^2$
Жирные кислоты	—COOH	20,5
Амиды	—CONH ₂	20,5
Нитрилы	—C $\equiv$ N	27,7
Спирты	—OH	21,6
Холестерол		40,8
Хлорофилл		80—100
Гемин		70,0

Определение термодинамических характеристик сорбции

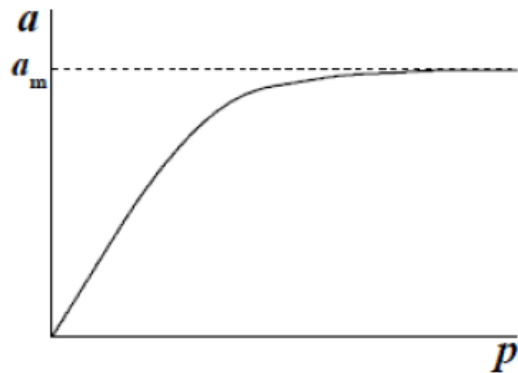


Рис. 1. Изотерма адсорбции Ленгмюра

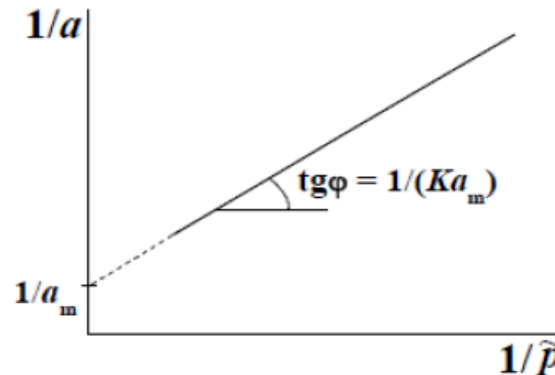


Рис. 2. Изотерма адсорбции Ленгмюра в двойных обратных координатах

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{1}{K \cdot a_m} \cdot \frac{1}{\tilde{p}}$$

Расчет ΔH из экспериментальных данных
где Ka – const равновесия адсорбции; T – температура,
 K ; ΔH – энтальпия адсорбции, Дж/моль; R –
универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К.

$$\lg \frac{(K_a)_{T_2}}{(K_a)_{T_1}} = \frac{\Delta H}{2,30259 R} * \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Энтальпия ΔH и константа равновесия адсорбции Ka
связаны уравнением
Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2},$$

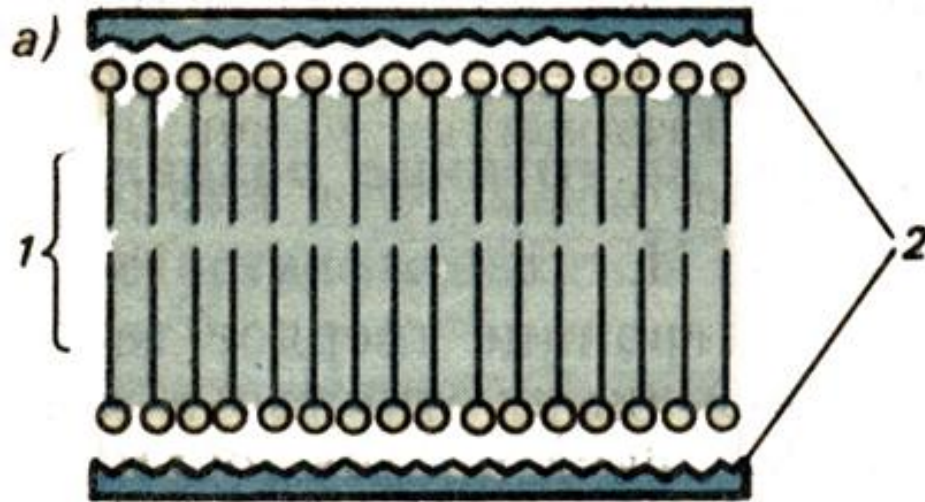
$$\Delta H = -2,30259 R \frac{d \lg K_a}{dT^{-1}}$$

Расчет энтропии адсорбции по уравнению Гиббса-
Гельмгольца

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

Свободная энергия Гиббса

$$\Delta G = -RT \ln K_a$$



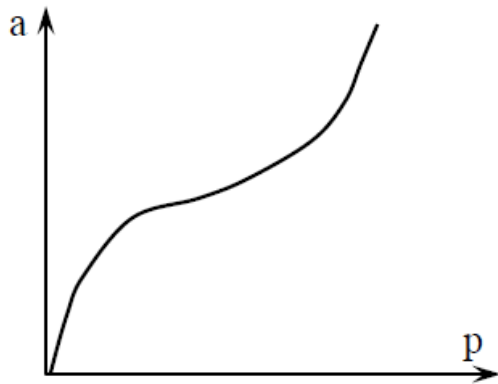
1 – липидный бислой;
2 – мономолекулярный слой
белков;

В 1925 году Е.Горшнер и Г.Грендел установили, что площадь мономолекулярного слоя липидов вдвое больше суммарной поверхности эритроцитов.

Используя этот факт, Ф.Даниэли и Г.Давсон предложили (1933) модель биологической мембраны основным элементом которой является бимолекулярный слой из липидов.

Полярные группировки липидов направлены наружу, неполярные – внутрь.

Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра (1015)



В реальных случаях адсорбции допущения Ленгмюра не выполняются вполне строго: поверхность твёрдого тела не вполне однородна энергетически и взаимодействие адсорбированных молекул всегда имеет место.

адсорбция CCl_4 на силикагеле

связывание адсорбтива с адсорбентом после образования молекулярного слоя не прекращается.