

A close-up photograph of several green leaves, likely from a plant, showing signs of powdery mildew. The leaves are covered with numerous small, white, powdery spots and patches, which are characteristic of this fungal disease. The background is dark and out of focus.

# Поверхностные явления

**Поверхностные явления** – те эффекты и особенности поведения веществ, которые наблюдаются на поверхности раздела фаз.

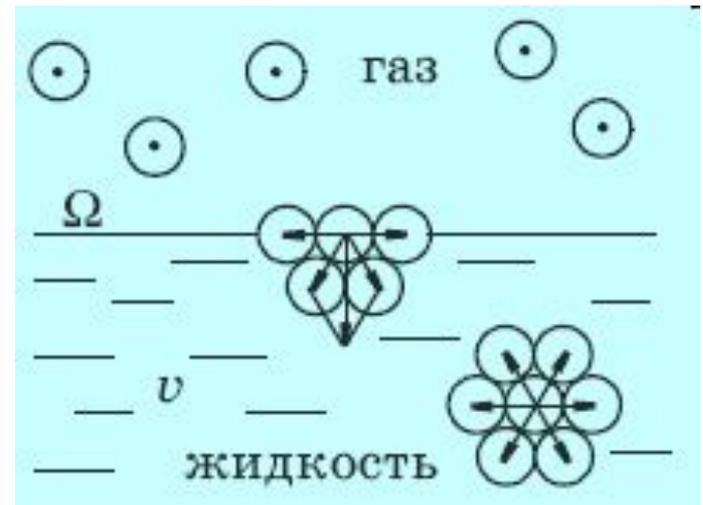


# Поверхностная энергия и поверхностное натяжение

В объеме жидкости результирующая сила действия на молекулу равна нулю. В поверхностном слое межмолекулярные силы не уравниваются и их равнодействующая не равна нулю.

Молекулы на поверхности стремятся «втянуться» внутрь – поверхность раздела уменьшается, а поверхностная энергия увеличивается.

Для выведения молекул на поверхность надо совершить работу.



$$G_{\Pi} = -A_{обр} = \sigma \cdot S_{\Pi}$$

# Физический смысл поверхностного натяжения

- **Энергетическая трактовка**: поверхностное натяжение равно работе, затраченной на образование единицы поверхности:

$$\sigma = \frac{G_{\Pi}}{S_{\Pi}} = - \frac{A_{\text{обр}}}{S_{\Pi}} (\text{Дж/м}^2).$$

- **Силовое определение**: поверхностное натяжение — это сила, действующая на поверхности по касательной к ней и стремящаяся сократить ее площадь до min (Н/м).

При 298 К  $\sigma_{\text{воды}} = 71,96 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2 = 71,96 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$ .

$$\text{Дж/м}^2 = \text{Н} \cdot \text{м} / \text{м}^2 = \text{Н/м}.$$



Благодаря поверхностному натяжению капля жидкости в свободном падении принимает сферическую форму.

## Факторы, влияющие на поверхностное натяжение

### 1) Температура

С увеличением температуры  $\sigma$  уменьшается.  
*Температура, при которой поверхностное натяжение обращается в ноль называется критической температурой.*



П.А. Ребиндер  
1898 – 1972

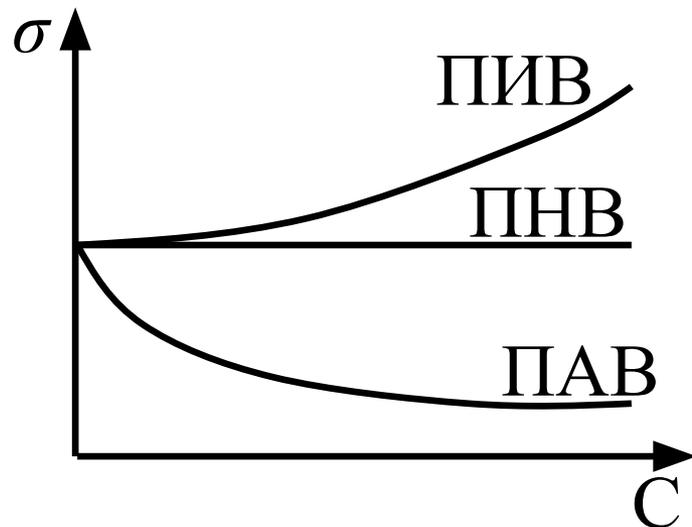
### 2) Природа фазообразующих веществ

**Правило Ребиндера:** чем больше разность полярностей ( $\Delta\Pi$ ) фаз, тем сильнее поверхностное натяжение на границе их раздела.

### 3) Природа и концентрация растворенных веществ

По влиянию на поверхностное натяжение какой-то определенной жидкости все вещества подразделяются на 3 группы:

- ПАВ, поверхностно активные – снижают  $\sigma$  до образования монослоя,
- ПНВ, поверхностно неактивные – не влияют на  $\sigma$ ,
- ПИВ, поверхностно инактивные – повышают  $\sigma$ .

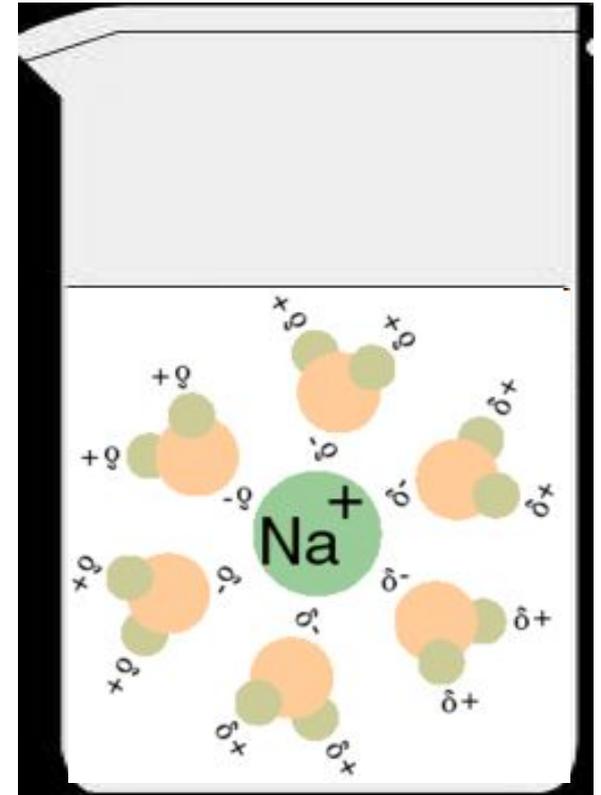


Изотерма поверхностного  
натяжения

ПИВ являются неорганические вещества (электролиты).

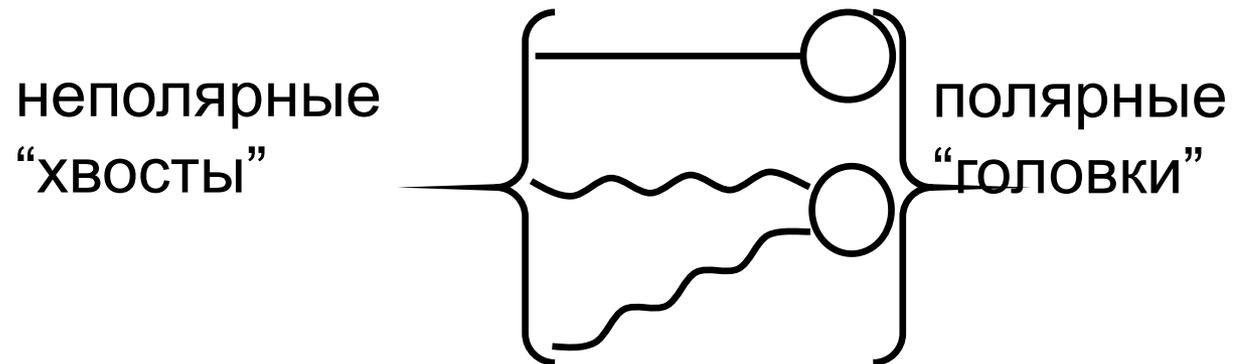
Ионы хорошо гидратируются, поэтому они интенсивно втягиваются в глубину раствора и усиливают полярные свойства системы.

В результате возрастает  $\Delta\Pi$  для соседних фаз, что, по правилу Ребиндера, приводит к увеличению  $\sigma$ .



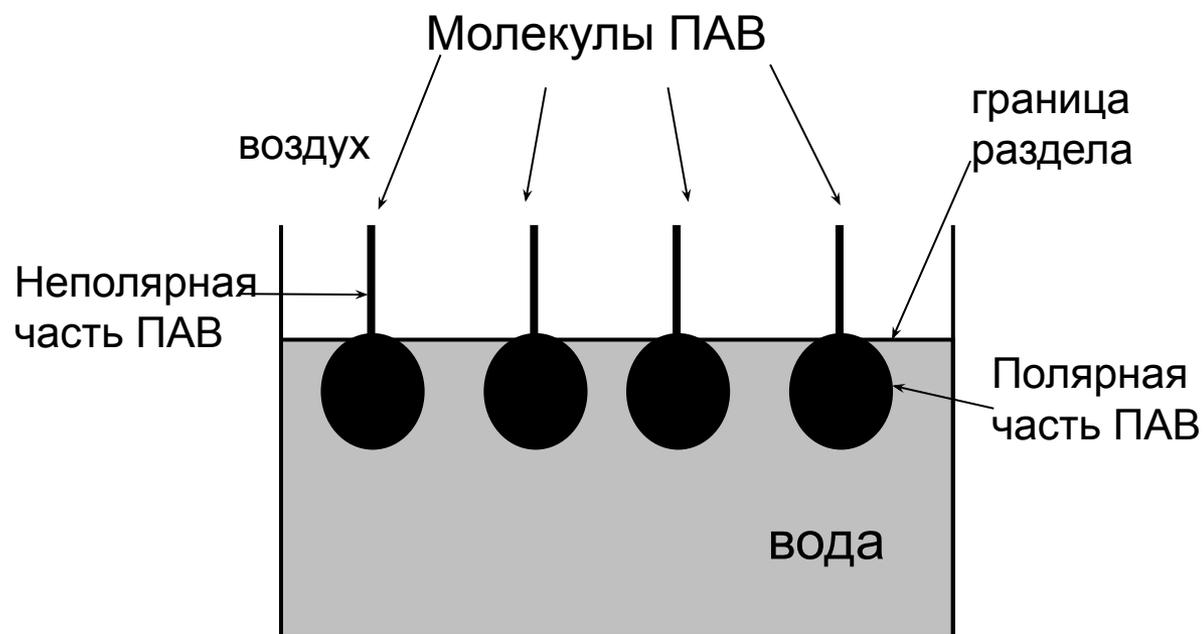
# Строение молекул ПАВ

- ПАВ являются **органические вещества дифильного строения**, т.е. их молекулы содержат *полярную (гидрофильную) и неполярную (гидрофобную) части*.
- неполярные части обычно имеют чисто углеводородную структуру;
- полярные содержат электрофильные атомы (O, N, S, P и т. д.) – вплоть до образования ими ионов (-COOH, -OH, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, -CHO, -SO<sub>2</sub>OH и т.д.).



Молекулы ПАВ самопроизвольно ориентируются на поверхности раздела фаз.

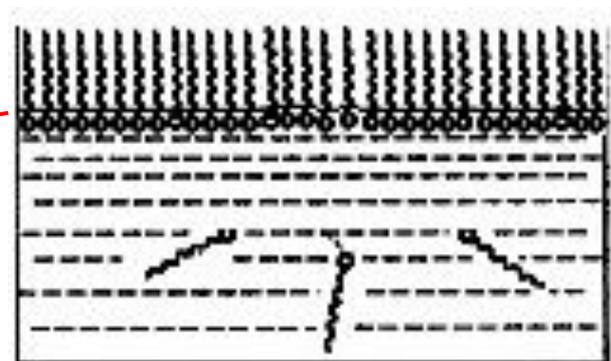
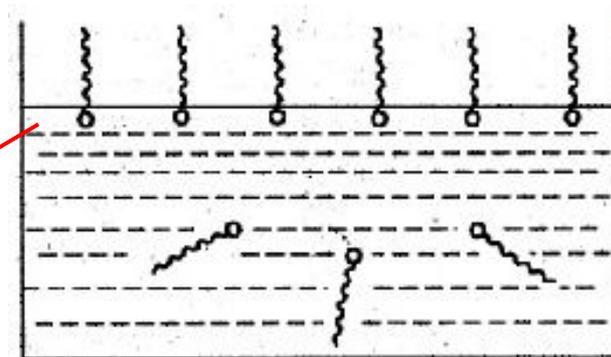
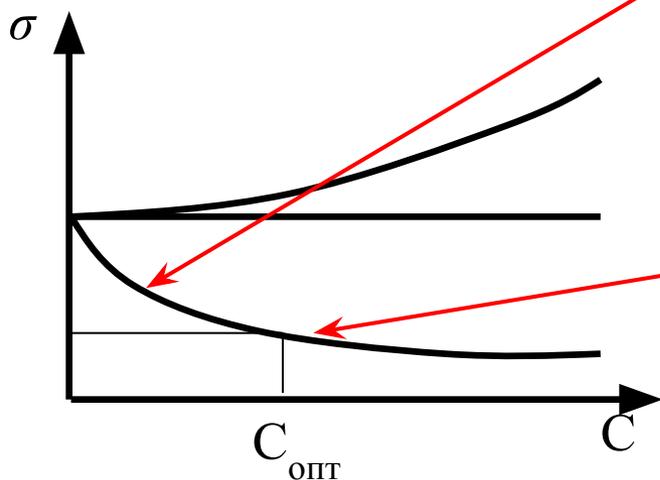
## Ориентация молекулы ПАВ на поверхности воды



Ирвинг Ленгмюр  
1881 – 1957

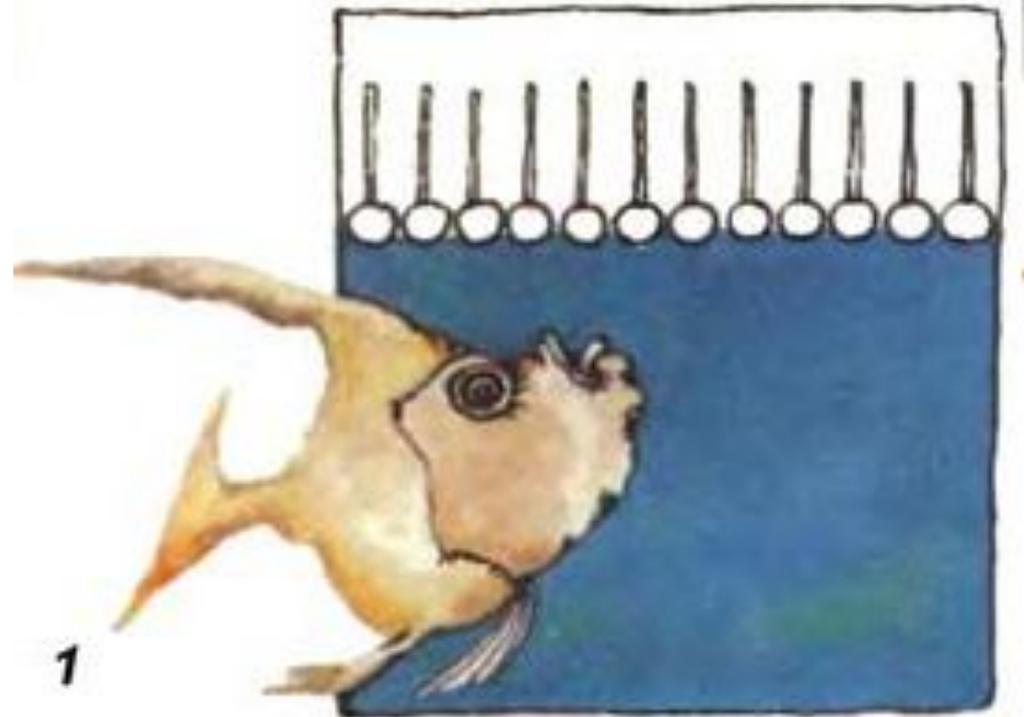
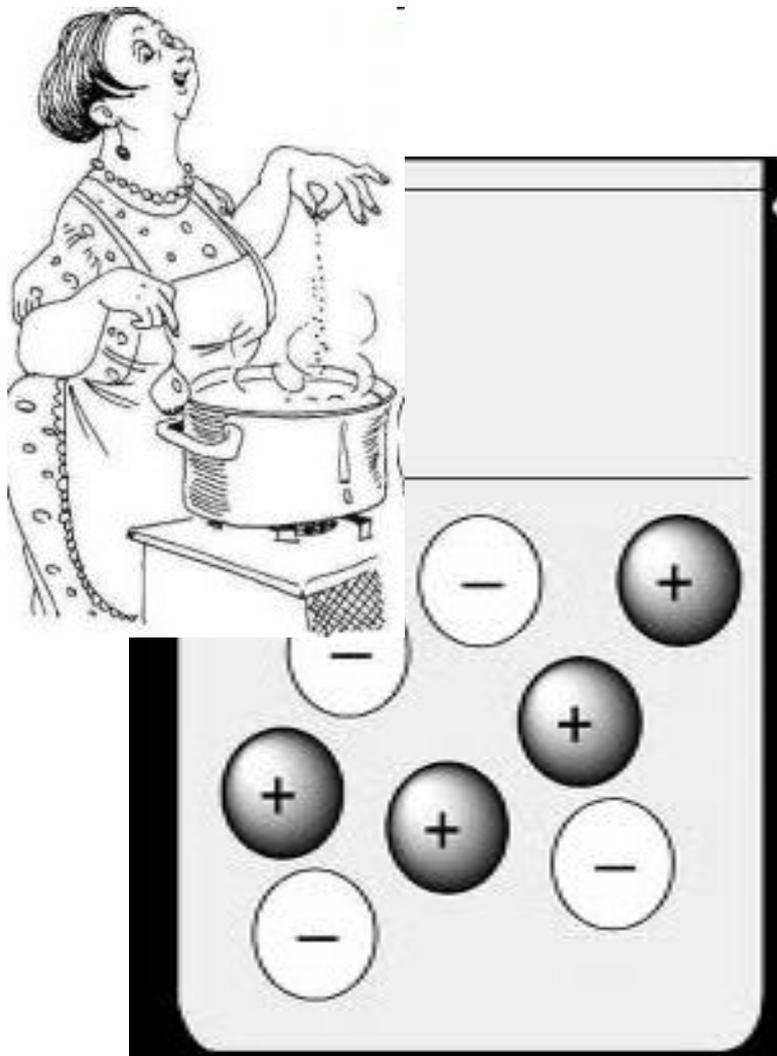
Нобелевская премия  
по химии - 1932

В результате уменьшается  $\Delta\Pi$  для соседних фаз, что, по правилу Ребиндера, приводит к снижению  $\sigma$ .



После образования монослоя

(частокол Ленгмюра), т.е. при достижении  $C_{\text{опт}}$ ,  $\sigma$  не изменяется.

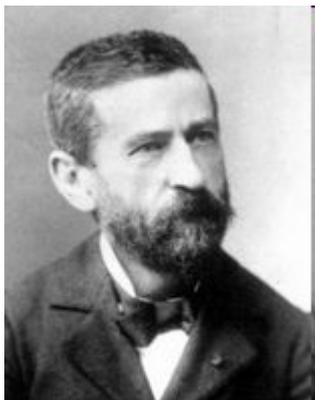


# Поверхностная активность

- Количественной мерой способности ПАВ понижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз служит поверхностная активность (g):

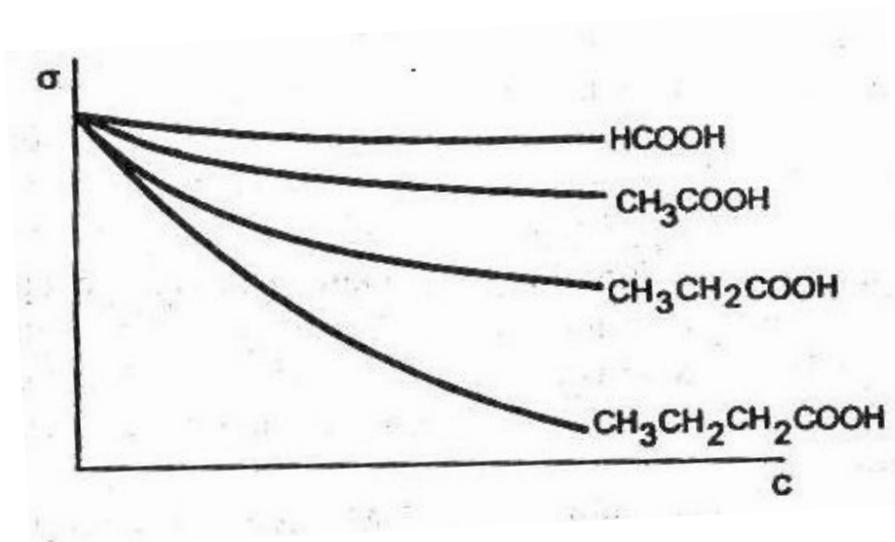
$$g = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} , (\text{Дж} \cdot \text{м/моль})$$

- g – понижение поверхностного натяжения раствора при изменении концентрации ПАВ на единицу.
- **Поверхностная активность зависит** от хим. структуры веществ: природы полярной и строения неполярной частей молекулы.



**Правило Дюкло – Траубе:** в рядах предельных жирных кислот и спиртов при удлинении цепи на одну  $\text{CH}_2$  – группу поверхностная активность гомолога в водном растворе увеличивается в 3 – 3,5 раза.

Пьер Эмиль Дюкло  
1840 – 1904



Исидор Траубе  
1860 – 1943



Сорбция

Абсорбция

Адсорбция

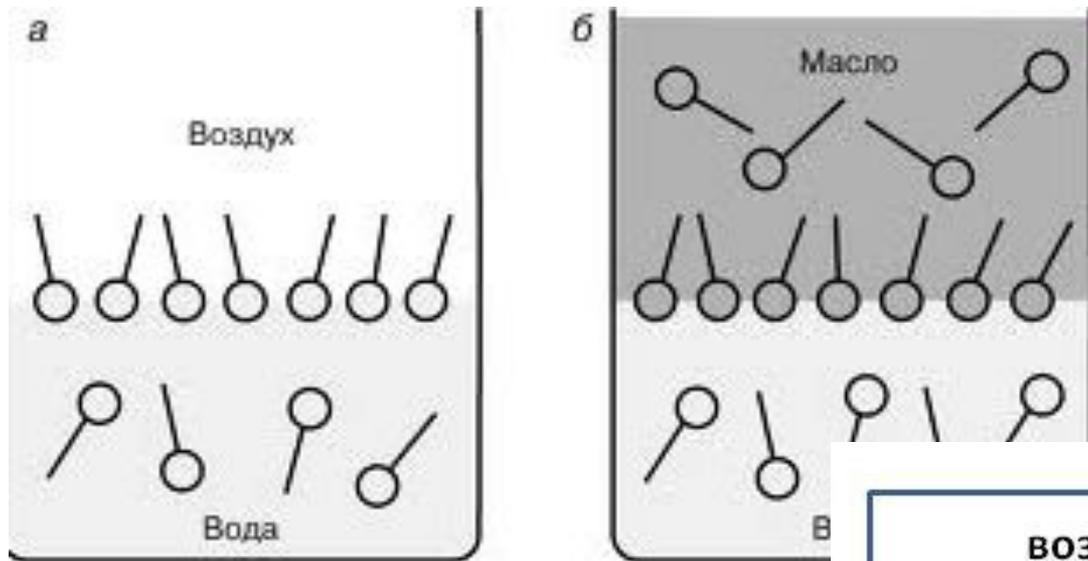


**аБсорбция** -  
самопроизвольный  
процесс поглощения  
вещества (абсорбтива)  
всем объемом абсорбента



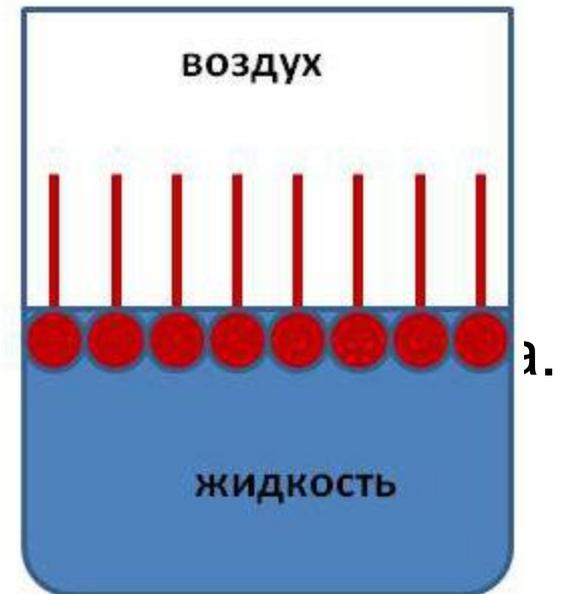
**аДсорбция** -  
самопроизвольный  
процесс накопления  
вещества (адсорбтива) на  
поверхности адсорбента

# Адсорбция на подвижных границах (жидкость – газ; жидкость – жидкость)



Величину адсорбции в растворах можно изменить по изменению  $\sigma$ .

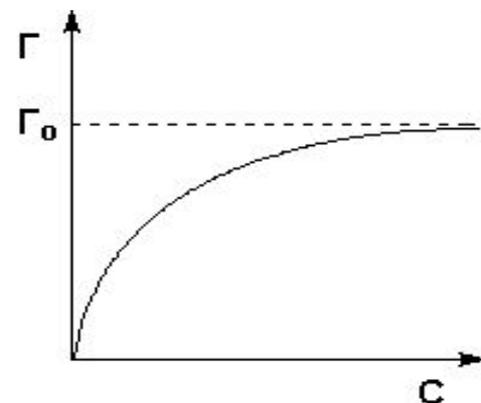
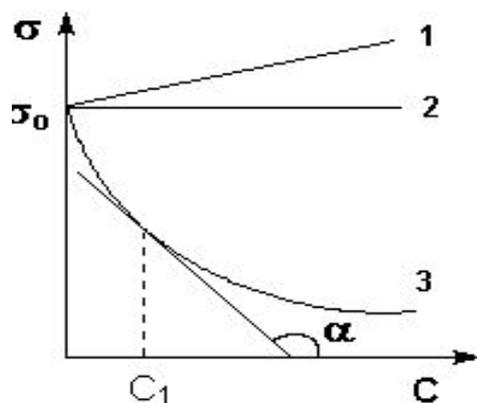
Адсорбция растворенных веществ жидкими адсорбентами описывается уравнением



# Изотерма адсорбции Гиббса

- Уравнение, описывающее зависимость между адсорбцией и концентрацией вещества называется **изотермой адсорбции**.

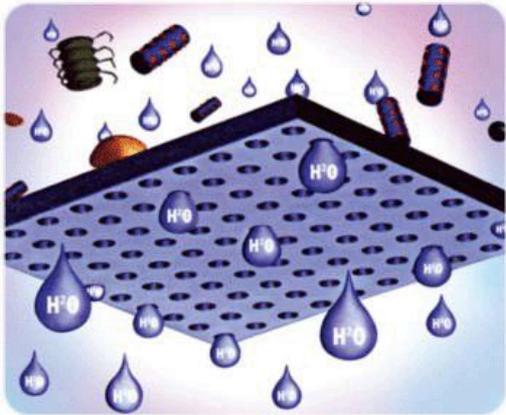
$$g = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = \operatorname{tg}\alpha$$



Уравнение адсорбции Гиббса:

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

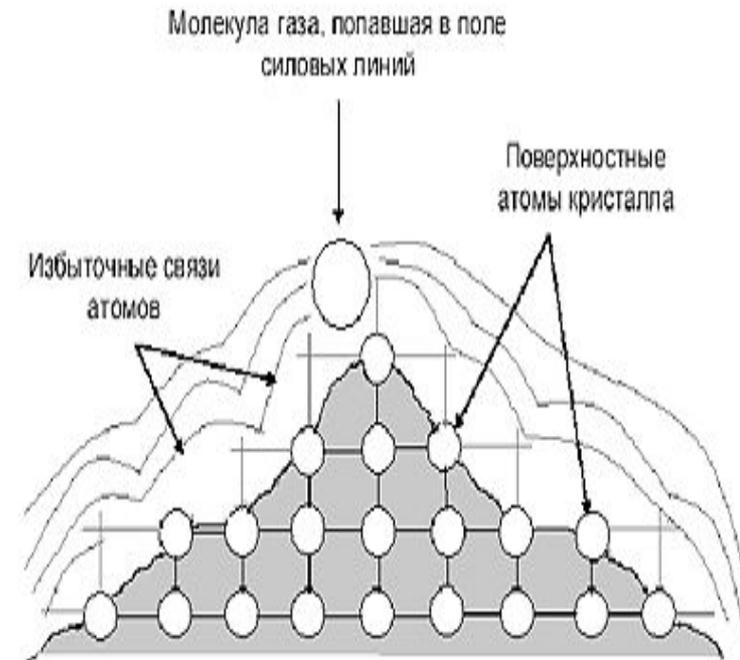
Для ПАВ:  $\sigma < 0$ ;  $g > 0$ ;  $\Gamma > 0$  – адсорбция положительна.  
Для ПИВ:  $\sigma > 0$ ;  $g < 0$ ;  $\Gamma < 0$  – адсорбция отрицательна.



# Адсорбция на неподвижных границах

(твердое тело – газ; твердое тело – раствор)

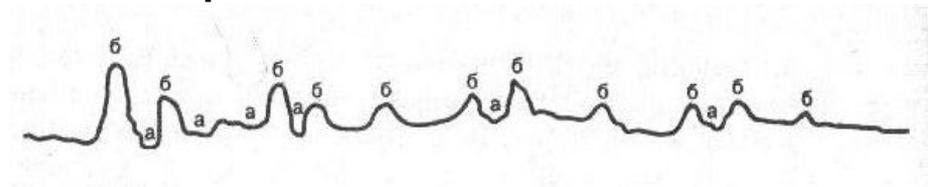
Причиной адсорбции на твердых телах является нескомпенсированность силовых полей молекул, в зонах деформации (активных центрах).



Адсорбцию, проходящую на них, разделяют на физическую и химическую.

**Физическая адсорбция (ФАд)** возникает за счет вандер-ваальсовых взаимодействий и происходит на активных центрах (во впадинах поверхности).

**Химическая адсорбция (хемосорбция) (ХАд)** осуществляется путем химического взаимодействия молекул адсорбента и адсорбата и приходится на выступы рельефа поверхности.



Активные центры физической (а) и химической (б) адсорбции

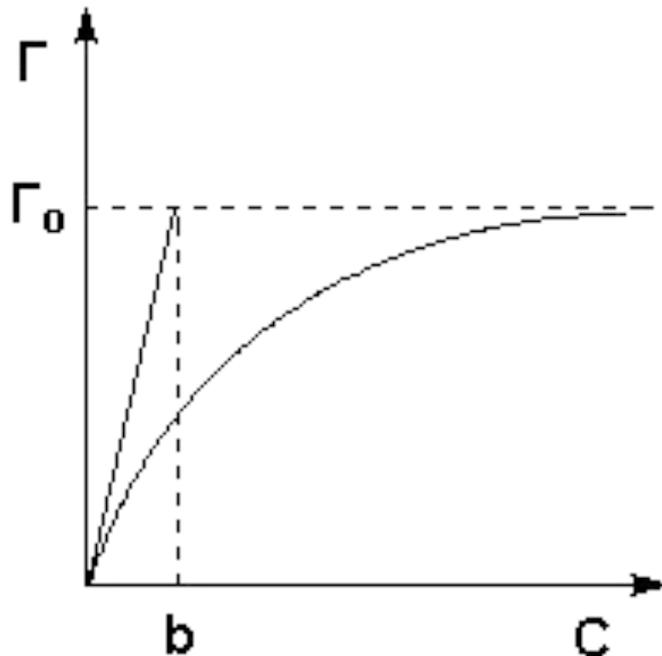
Различия:

1. **ФАд** – обратима, а **ХАд** – необратима;
2. **ХАд** локализована, т.е. молекулы адсорбата не могут перемещаться по поверхности адсорбента.
3. С увеличением  $t$  величина **ФАд** уменьшается, а **ХАд** увеличивается.

Количественно адсорбция ( $\Gamma$ ) на подвижной и неподвижной границах раздела описывается **уравнением Ленгмюра**.

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{C + b}$$

где  $\Gamma_{\infty}$  – предельная величина адсорбции;  $b$  – постоянная величина, равная отношению констант скоростей десорбции и адсорбции.

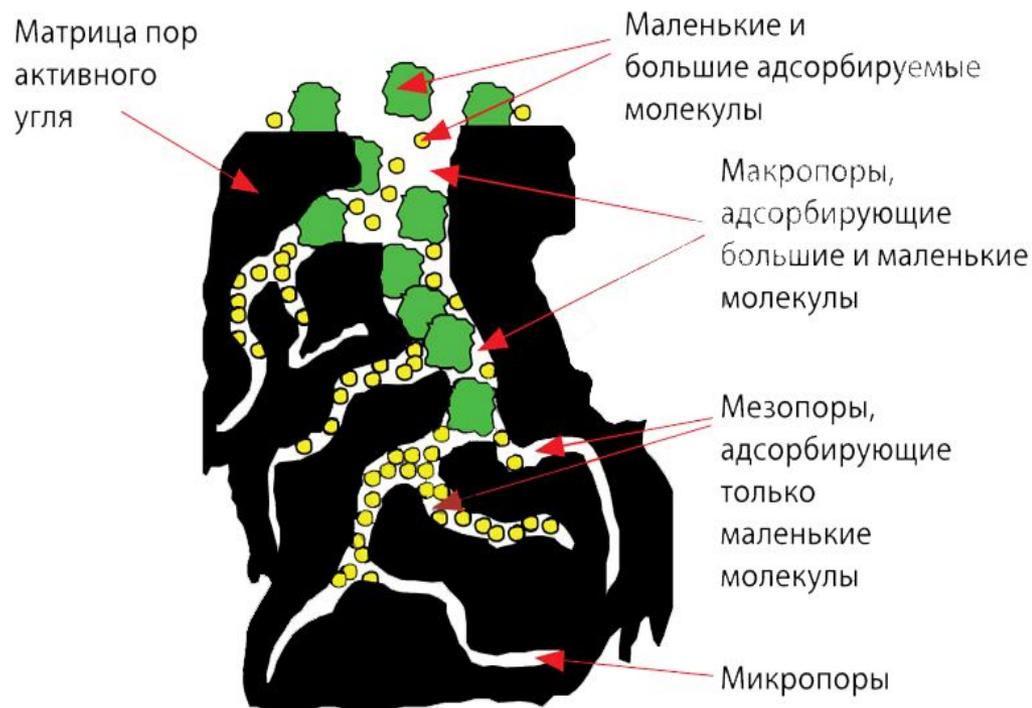


*Константу  $b$  можно определить графически, проведя касательную к изотерме адсорбции в точке  $C = 0$ .*

# Адсорбция газов на твердой поверхности

- Зависит от:
- 1) природы поверхности: *неполярные (гидрофобные) – сажа, актив. уголь, тальк; полярные (гидрофильные) – силикагель, алюмогель, глины, цеолиты.*

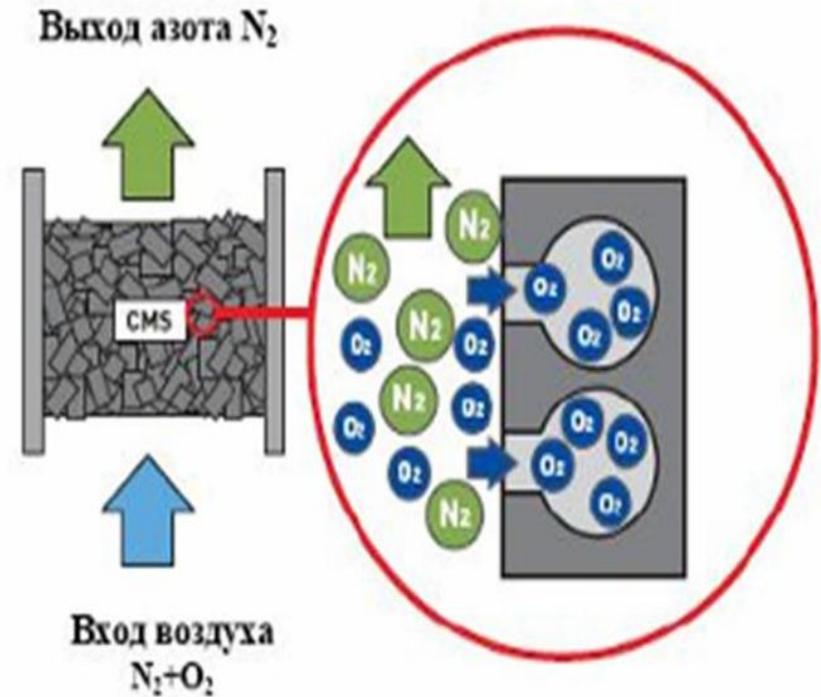
- 2) площади поверхности.  
*Адсорбент тем эффективнее, чем больше измельчение и пористость.*



Матрица пор активированного угля

- 3) природы поглощаемого газа или пара. *Лучше адсорбируется тот компонент, который легче сжижается.*

Газ	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
T <sub>кип</sub> , К	14	77	83	90	195	240
Г · 10 <sup>4</sup> , моль/г	2,1	3,6	4,2	6,3	21	81



- 3) сродства. *Полярные вещества лучше адсорбируются на полярных адсорбентах.*
- 4) температуры. *С повышением t адсорбция газов уменьшается.*

## *Адсорбция из растворов*

молекулярная

ионная

Отличие от адсорбции газов – это **конкуренции** между **растворителем** и **растворенным веществом** за возможность адсорбироваться на поверхности твердого адсорбента.

# Молекулярная (неэлектролитов) адсорбция

Зависит от:

- 1) **природы адсорбента**. Полярные адсорбенты поглощают полярные вещества.
- 2) **природы растворителя**. Чем хуже растворитель смачивает поверхность и чем хуже растворяет вещество, тем лучше адсорбция растворенного вещества.
- 3) **температуры**. При повышении  $t$  адсорбция веществ из растворов уменьшается.

- 4) природы поглощаемого вещества (адсорбтива):
- 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  $\Delta\Gamma$  способность к адсорбции этих веществ возрастает.

# Адсорбция ионов из растворов

в зависимости от природы адсорбента  
подразделяется на

**ионную адсорбцию**

и

**ионнообменную адсорбцию**

# Ионная адсорбция

По сравнению с молекулярной адсорбцией более сложный процесс, т. к. в растворе присутствует уже 3 вида частиц: **катионы**, **анионы** растворенного вещества и **растворитель**.

- Особенности:
- 1) адсорбируются заряженные частицы (ионы), а не молекулы.
- 2) адсорбция происходит только на полярных адсорбентах (полярная адсорбция).
- 3) адсорбция сопровождается образованием ДЭС.
- 4) Адсорбция является избирательной.
- 5) В основе адсорбции лежат химические силы, т. е. адсорбция необратима.
- 6) Характерно явление обменной адсорбции.

- Зависит от:
- 1) природы адсорбента. *Чем более полярный адсорбент, тем лучше адсорбция ионов.*
- 2) природы иона:

*а) чем больше  $r_{\text{иона}}$ , тем меньше адсорбция;*

Ионы одинакового заряда можно расположить в

**лиотропные ряды:**  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$

$\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{SCN}^- > \text{OH}^-$

~~уменьшение гидратации, усиление адсорбционных свойств~~ →

- *б) чем больше  $z_{\text{иона}}$ , тем сильнее адсорбция*

Уменьшение адсорбции

Катион  
Радиус, Пм

$\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$   
169 148 143 133 95 60

Уменьшение радиуса катиона

Уменьшение адсорбции

Анион  
Радиус, Пм

$\text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$   
257 216 195 181 136

Уменьшение радиуса аниона

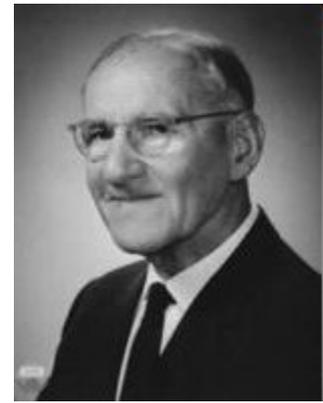


Фридрих Адольф  
Панет  
1887 – 1958

## Избирательная адсорбция ионов подчиняется

### правилу Панета – Фаянса

*на кристаллической поверхности  
адсорбируются те ионы, которые  
способны достроить  
кристаллическую решетку и дают  
труднорастворимое соединение с  
ионами, входящими в кристалл.*



Казимир Фаянс  
1887 – 1975

- Например: на  $\text{AgI}$  могут адсорбироваться  $\text{Ag}^+$  и  $\text{I}^-$ , а также изоморфные ионы:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ . Обязательным является условие образования труднорастворимого соединения.

# Ионообменная адсорбция

- **Ионообменная адсорбция** – это процесс, при котором твердый адсорбент обменивает свои ионы на ионы того же знака из жидкого раствора.
- Сорбенты, способные к обмену ионов, называют **ионообменниками** или **ионитами**.
- **Ионообменные смолы** – это высокомолекулярные нерастворимые соединения, способные набухать в водных растворах, поглощая значительное количество воды, и высвобождают ионы в процессе электролитической диссоциации.

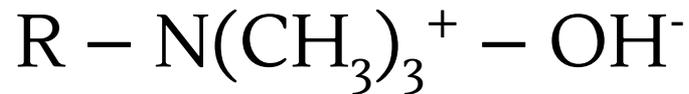




- **Катиониты** – нерастворимые многоосновные кислоты; обменивают катионы.



- **Аниониты** - нерастворимые многоатомные основания; они обменивают анионы.



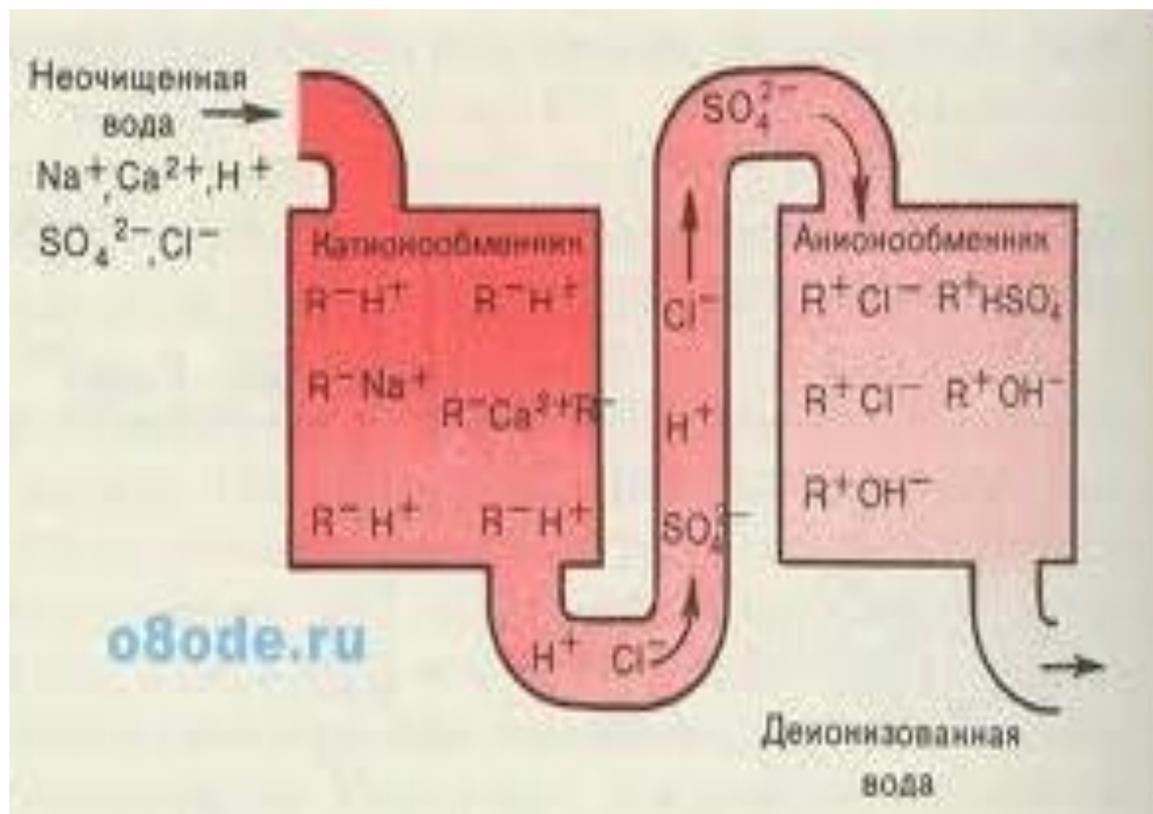
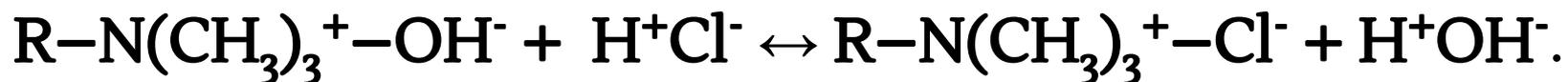
- **Амфортерные иониты** содержат и катионные и анионные обмениваемые группы.



Пример схемы ионообменного процесса на катионите :



анионите:

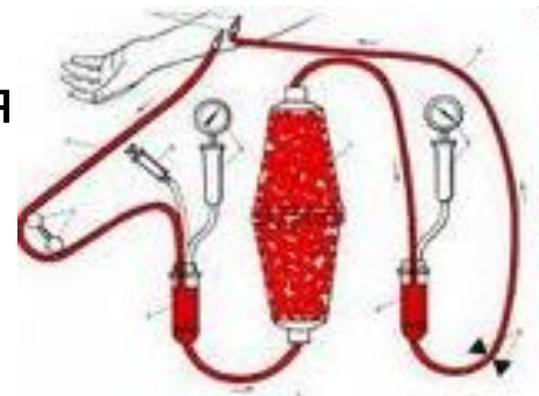


## Адсорбционные процессы, используемые в медицине



• **Адсорбционная терапия** применяется для удаления токсинов и вредных веществ из ЖКТ (адсорбенты:  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{AlPO}_4$  входят в состав алмагеля, фосфалюгеля и др.). Активированный уголь – адсорбент газов (при метеоризме), токсинов (при пищевых токсикоинфекциях), алкалоидов и солей тяжелых металлов (при отравлениях).

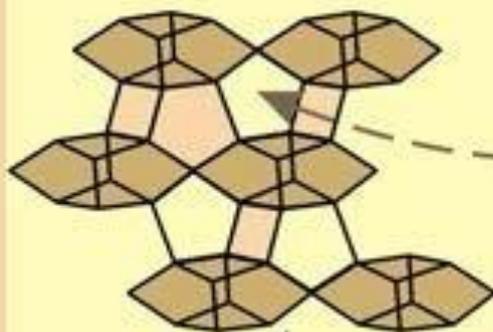
• **Гемосорбция** используется для удаления из крови крупных молекул токсических веществ, вирусов, бактерий (углеродные сорбенты, иммуносорбенты, ионообменные смолы).



## МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ «ЛИТОВИТА»

**ЖКТ**

Кальций  
Калий  
Натрий



сорбент

**Кровь**

Цезий  
Барий  
Стронций

Метан  
Аммиак  
Серо-  
водород

