



Поверхностные явления

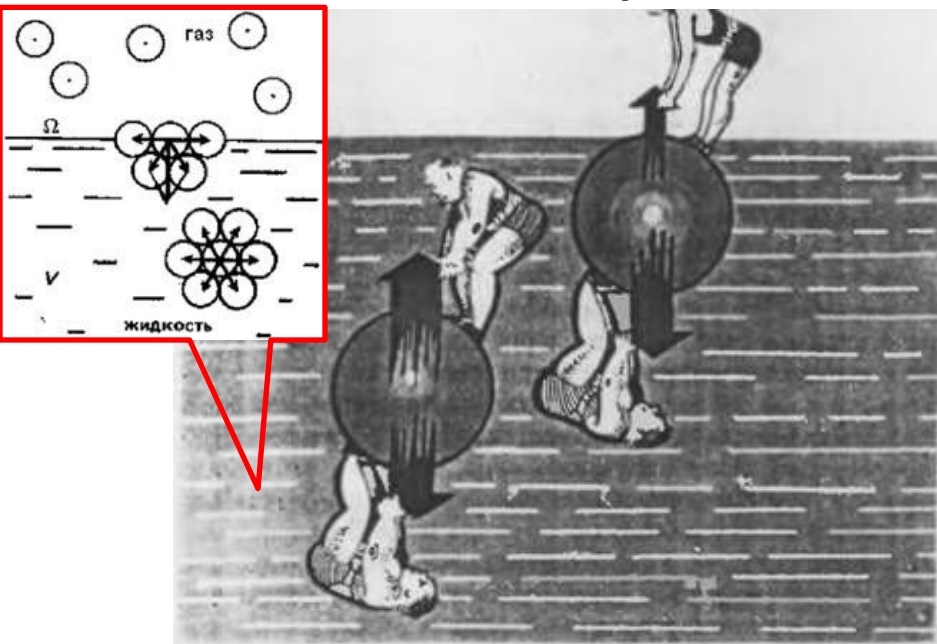
АДГЕЗИЯ МЕЖДУ ПЕТЛЯМИ ТОНКОЙ КИШКИ,



**ПРИ РАЗЛИТОМ ПЕРИТОНИТЕ, ЧАСТО
ЯВЛЯЕТСЯ НАЧАЛОМ ОБРАЗОВАНИЯ СПАЕК.**

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:

$$\sigma = \frac{G_{\Pi}}{S_{\Pi}} = \frac{A_{обр}}{S_{\Pi}}, \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} \right]$$

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

$$[\sigma] = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н}}{\text{м}}$$



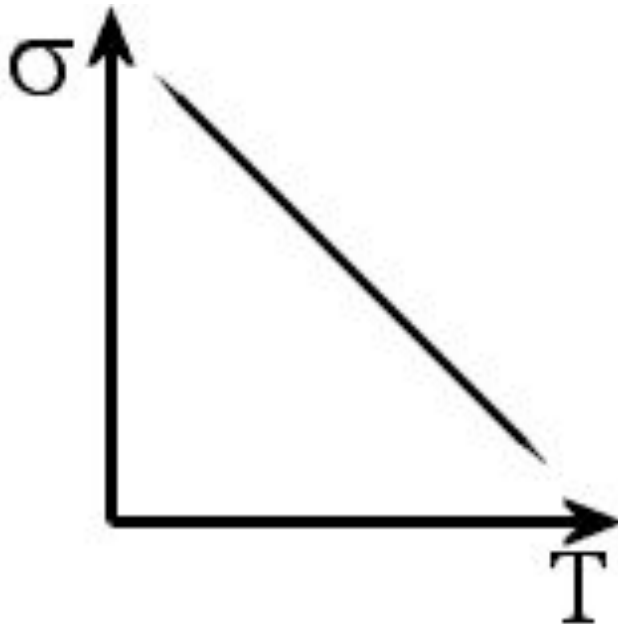
Благодаря поверхностному натяжению капля жидкости в свободном падении принимает сферическую форму.

Факторы, влияющие на поверхностное натяжение

1) Температура

С увеличением температуры σ уменьшается.
Температура, при которой поверхностное натяжение обращается в ноль называется критической температурой.

2) Прир
Правил
полярн
поверх
раздел

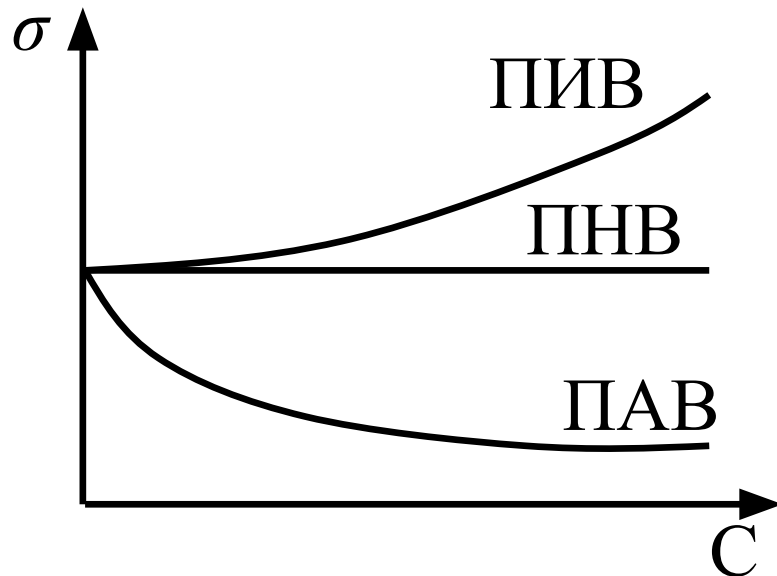


П.А. Ребиндер
1898 – 1972

3) Природа и концентрация растворенных веществ

По влиянию на поверхностное натяжение жидкости все вещества подразделяются на 3 группы:

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



Изотерма поверхностного
натяжения

ПИВ - неорганические вещества (электролиты)

Ионы хорошо гидратируются,



Мертвое море в Иордании

правилу Ребиндера, приводит к увеличению σ .



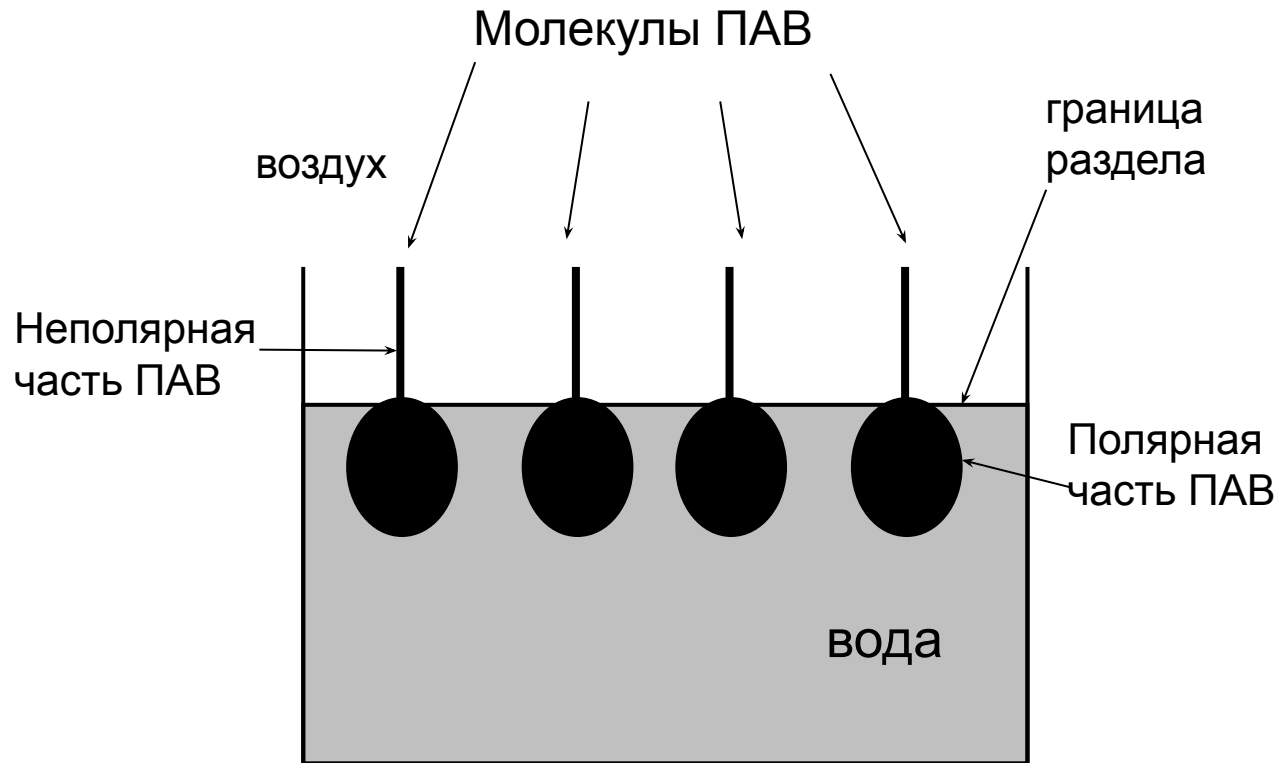
ПАВ - органические вещества дифильного строения



- неполярные части имеют углеводородную структуру (радикал);
- полярные содержат электрофильные атомы (O, N, S, P и т.д.) – вплоть до образования ими ионов (-COOH, -OH, -NH₂, -NO₂, -CHO, -SO₂OH и т.д.).

Молекулы ПАВ самопроизвольно ориентируются на поверхности раздела фаз.

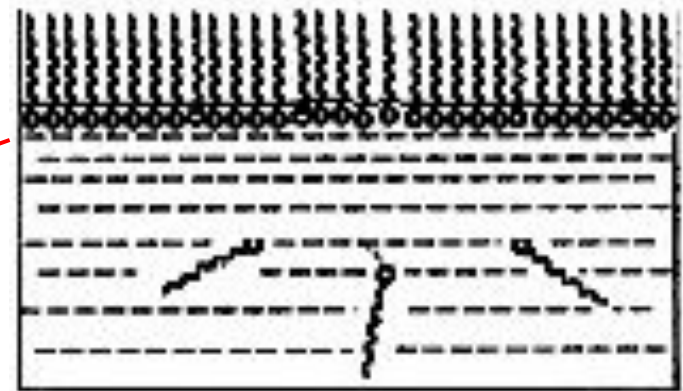
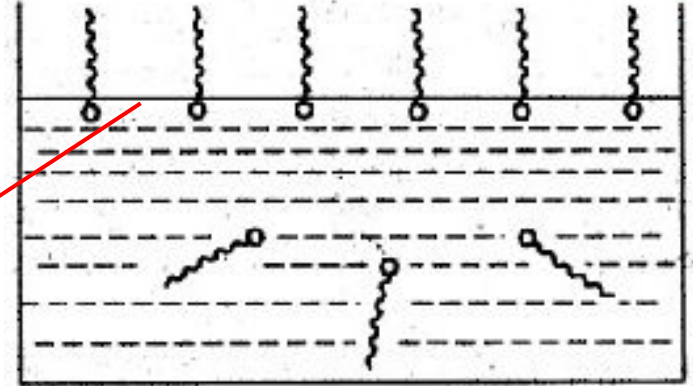
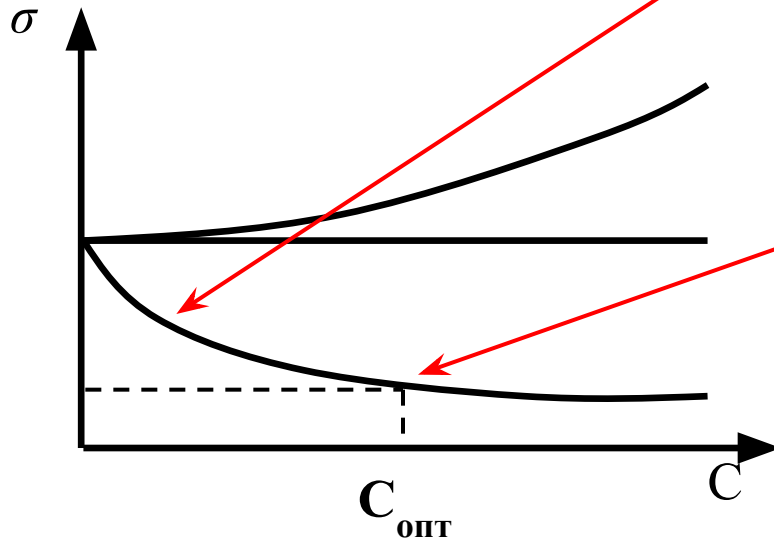
Ориентация молекулы ПАВ на поверхности воды



Ирвинг Ленгмюр
(1881 – 1957)

Нобелевская премия
по химии - 1932

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



После образования монослоя (частокол Ленгмюра), т.е. при достижении $C_{\text{опт}}$, σ не изменяется.

Метеоризм - вздутия живота в результате избыточного образования и скопления газов в ЖКТ.

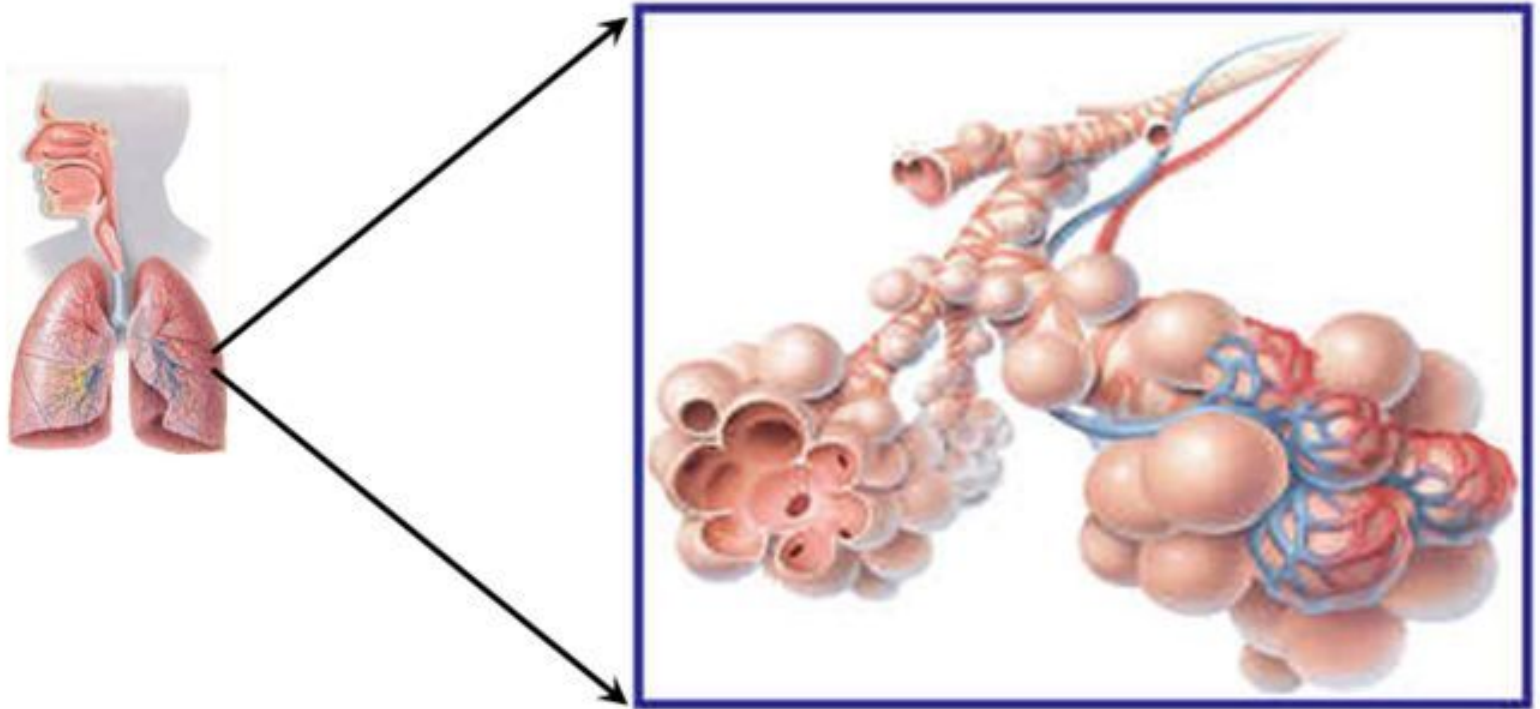


Действующее вещество - симетикон обладает свойствами ПАВ.

уменьшает σ на границе жидкость-газ;

способствует слиянию пузырьков газа и разрушению пены.

Как поверхностное натяжение **МЕШАЕТ** нам дышать



Для того, чтобы легче раздуть альвеолы пленка жидкости на их внутренней поверхности должна иметь низкое поверхностное натяжение.

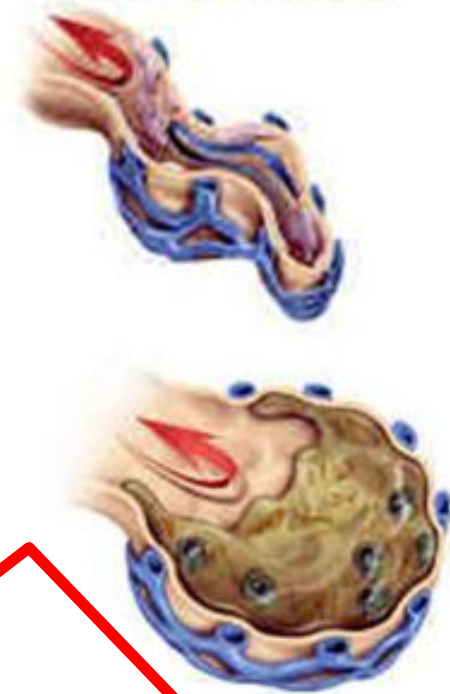
Специальные клетки в альвеолах вырабатывают «мыльные» молекулы (**сурфоктанты**), но при инфекционных заболеваниях их синтез нарушается и тогда ...

Когда поверхностное натяжение растёт

здоров



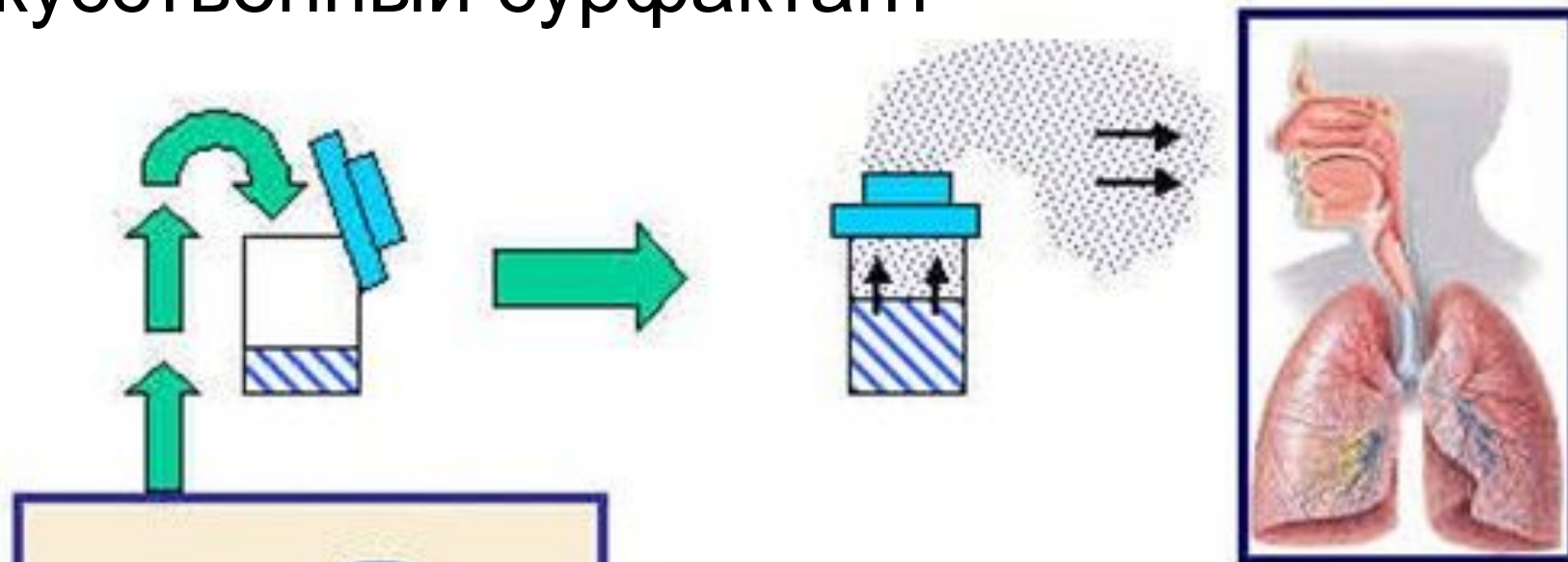
болен



поверхностное натяжение внутриальвеолярной жидкости велико:

- альвеолы сплющиваются и заполняются жидкостью,
- кислород не заходит внутрь и не переходит в кровь

Острую дыхательную недостаточность, включая АТИПИЧНУЮ ПНЕВМОНИЮ (SARS), можно лечить, вдыхая искусственный сурфактант

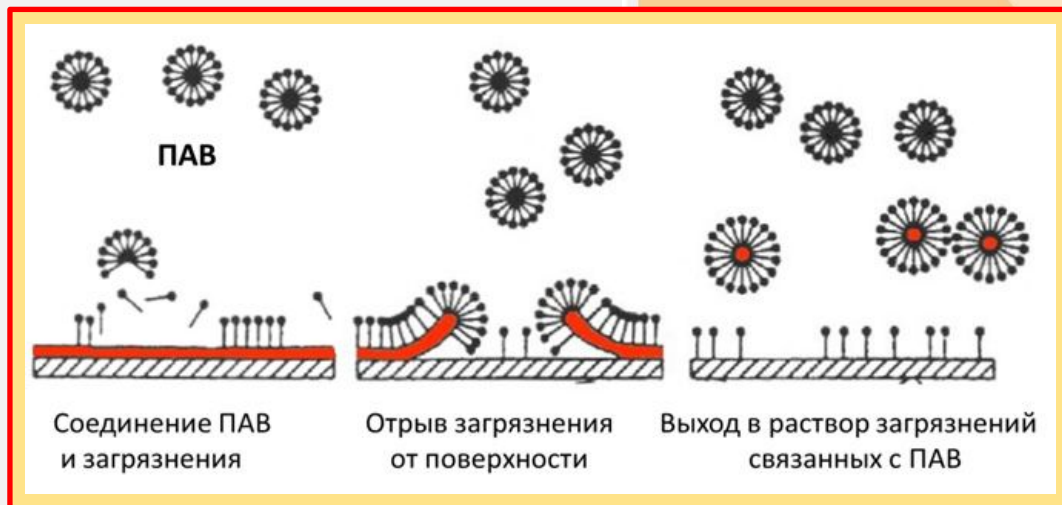
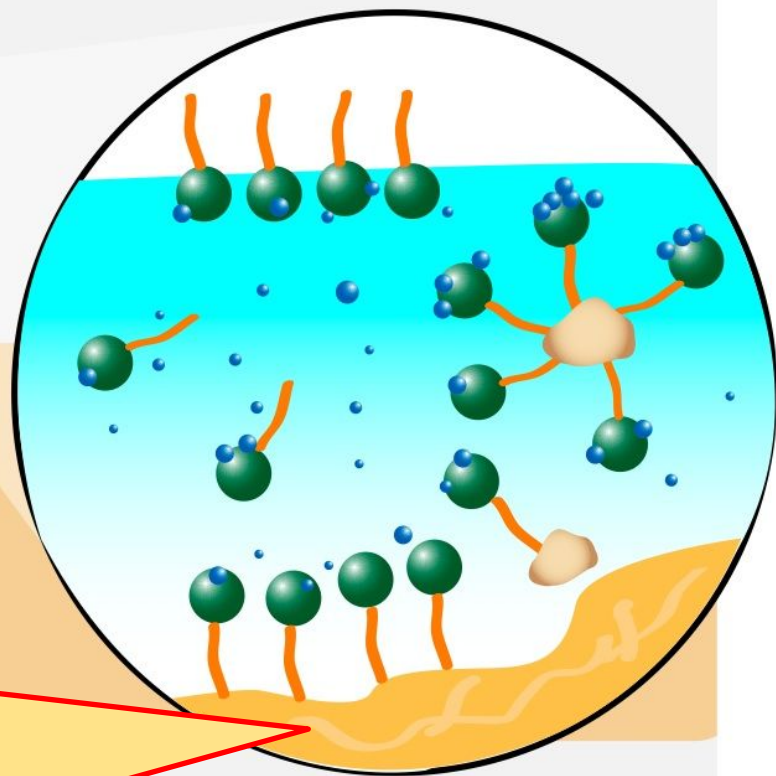
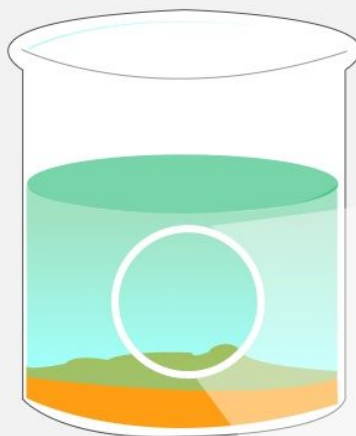


... и если синтез сурфактанта нарушен у новорожденного





Действие ПАВ в средствах гигиены и бытовой химии



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

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

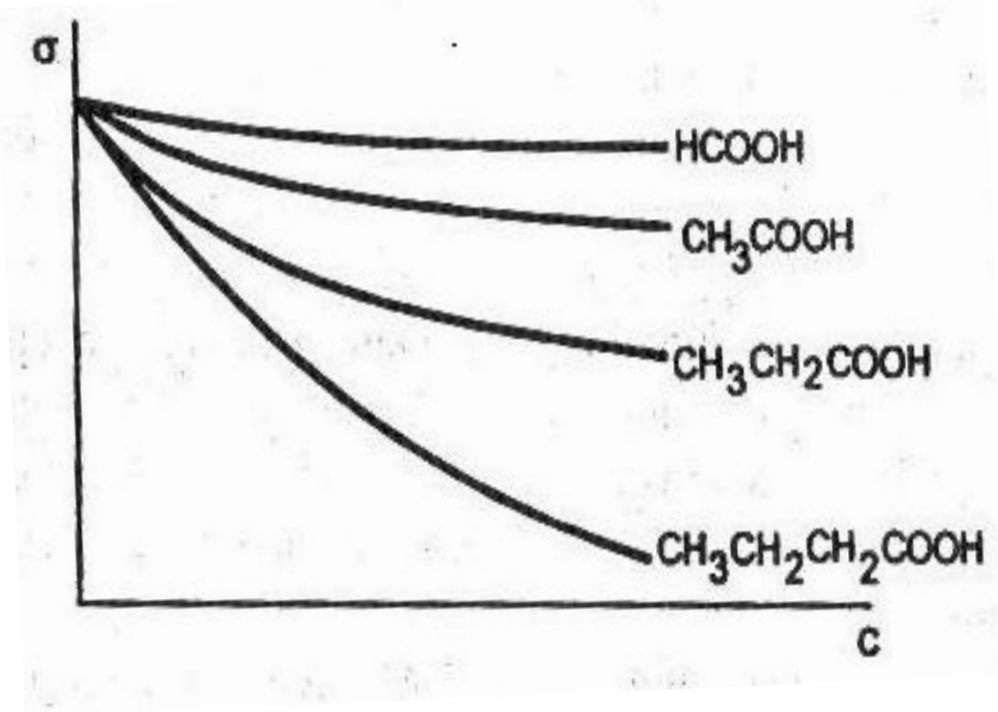
g – понижение поверхностного натяжения раствора при изменении концентрации ПАВ на единицу.

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 CH_2 – группу поверхностная активность гомолога в водном растворе увеличивается в 3 – 3,5 раза.

Пьер Эмиль Дюкло
(1840 – 1904)



$$g(\text{HCOOH}) < g(\text{CH}_3\text{COOH})$$



Исидор Траубе
(1860 – 1943)

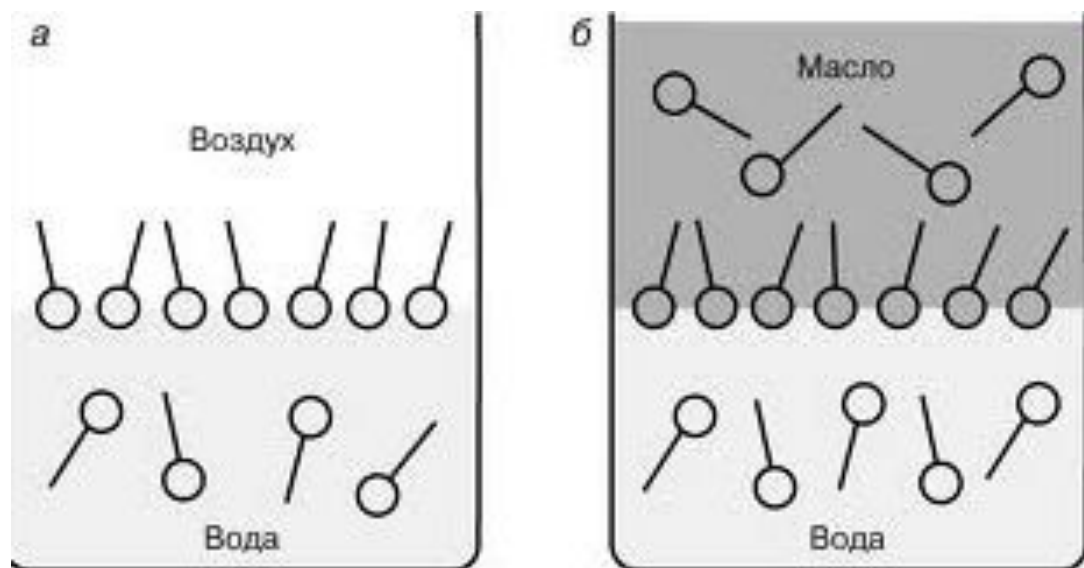


аБсорбция - самопроизвольный процесс поглощения вещества (абсорбтива) всем объемом абсорбента



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

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



Величину адсорбции в растворах можно определить по изменению σ .

Адсорбция растворенных веществ на поверхности жидких адсорбентов описывается уравнением Гиббса.

Для ПАВ:

$$\sigma < 0; g > 0;$$

$\Gamma > 0$ – адсорбция положительна.

Для ПИВ:

$$\sigma > 0; g < 0;$$

$\Gamma < 0$ – адсорбция отрицательна.

Уравнение адсорбции Гиббса:

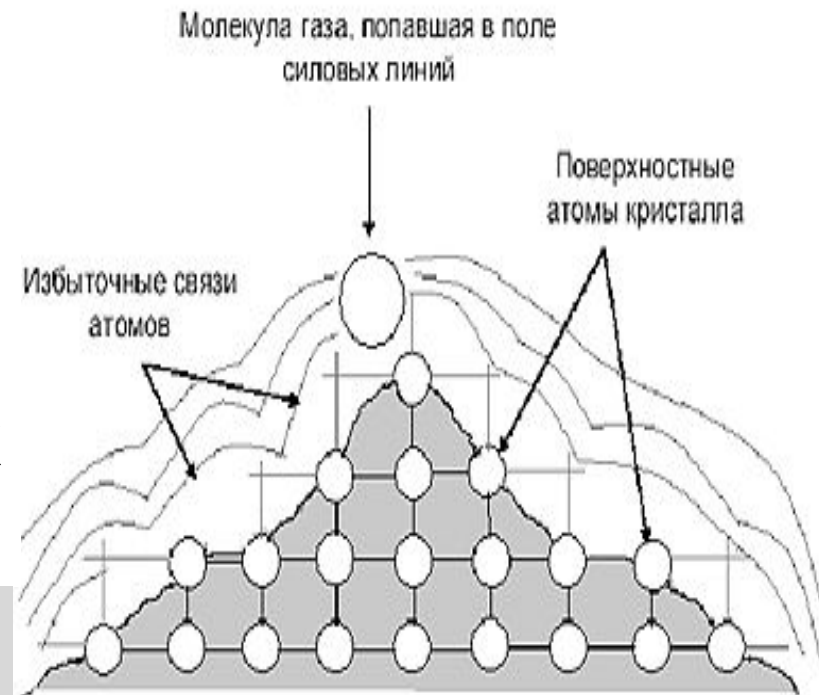
$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = \frac{C}{RT} \cdot g$$

Адсорбция на неподвижных границах (твердое тело – газ; твердое тело – раствор)



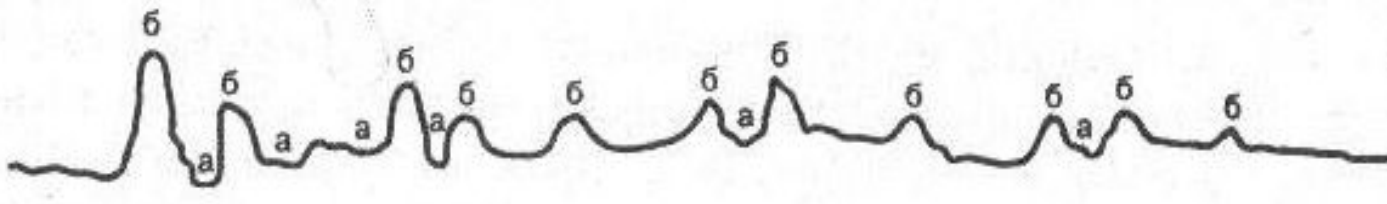
Причиной адсорбции на твердых телах является нескомпенсированность силовых полей молекул, в зонах деформации (активных центрах).

Адсорбцию разделяют на физическую и химическую.



Физическая адсорбция (ФАд) возникает за счет ван-дер-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. С увеличением t величина **ФАд** уменьшается, а **ХАд** увеличивается.

Адсорбция (Γ) на подвижной и неподвижной границах раздела описывается **уравнением Ленгмюра**

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

Γ_{∞} – предельная адсорбция;

b – const, равная отношению констант скоростей десорбции и адсорбции.

Адсорбция газов на твердой поверхности

Зависит от:

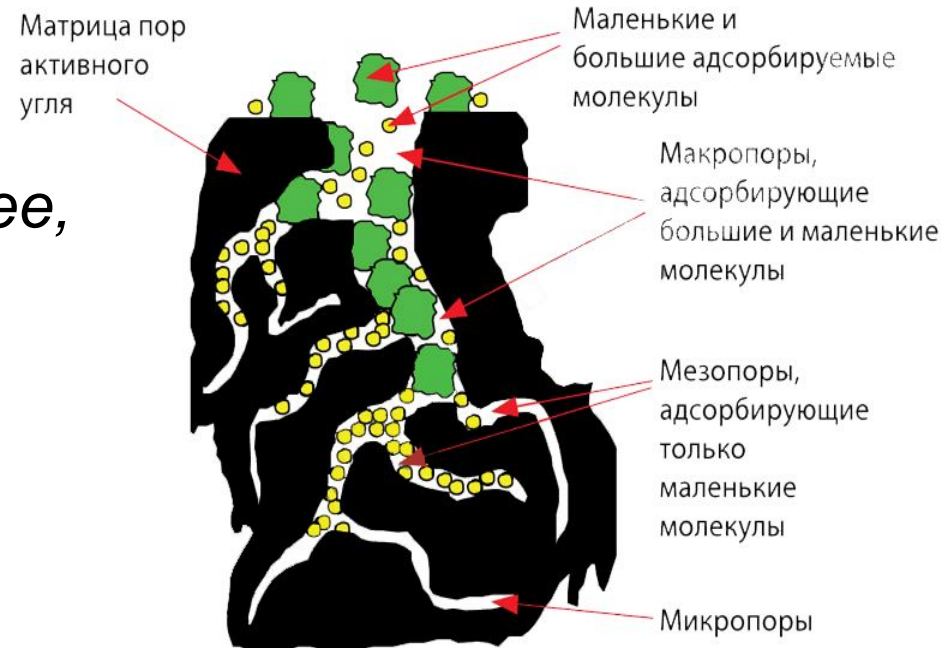
1) природы поверхности:

- **неполярные** (гидрофобные) – сажа, актив. уголь, тальк;
- **полярные** (гидрофильные) – силикагель, алюмогель, глины, цеолиты.

Полярные вещества лучше адсорбируются на полярных адсорбентах

2) площади поверхности.

Адсорбент тем эффективнее, чем больше измельчение и пористость.



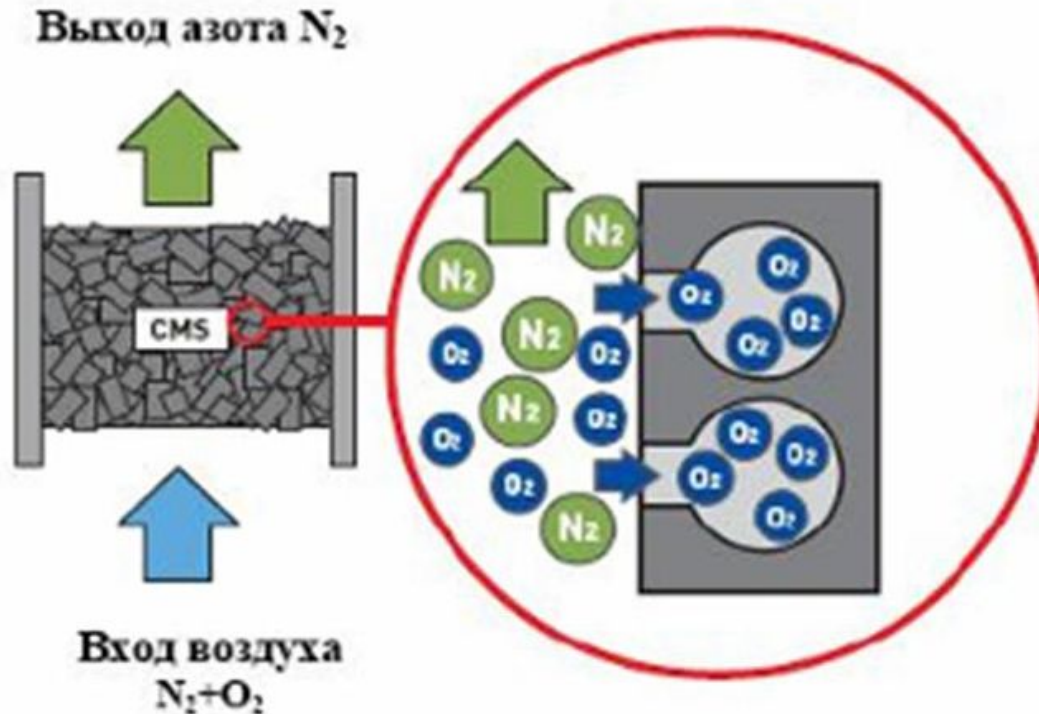
Матрица пор активированного угля

3) природы поглощаемого газа или пара.

Лучше адсорбируется тот компонент, который легче сжижается (больше $T_{кип}$).

| Газ | H_2 | N_2 | CO | O_2 | CO_2 | NH_3 |
|-------------------------------------|-------|-------|-----|-------|--------|--------|
| $T_{кип}, K$ | 14 | 77 | 83 | 90 | 195 | 240 |
| $\Gamma \cdot 10^4, \text{ моль/г}$ | 2,1 | 3,6 | 4,2 | 6,3 | 21 | 81 |

4) температура уменьши



ИЗОБРЕТЕНИЕ, КОТОРОЕ СПАСЛО ТЫСЯЧИ ЖИЗНЕЙ



Зелинский Н.Д.
(1861 – 1953)

В 1915 году
русский химик-
органик, академик
АН СССР

ЗЕЛИНСКИЙ Н.Д.

с инженером
КУММАНТОМ А.

изобрели
ПРОТИВОГАЗ



THE RUSSIAN'S PRIMITIVE TYPE OF GAS MASK

Адсорбция из растворов

молекулярная

ионная

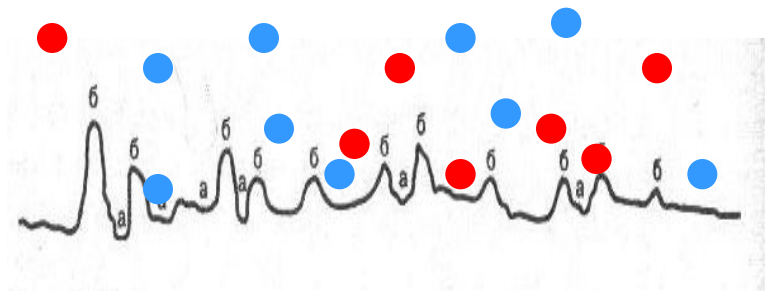
Отличие от адсорбции газов – это **конкуренции** между **растворителем** и **растворенным веществом** за возможность адсорбироваться на поверхности твердого адсорбента.

молекула газа



растворенное вещество

растворитель



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.

Адсорбция ионов из растворов

в зависимости от природы адсорбента
подразделяется на

ионную адсорбцию

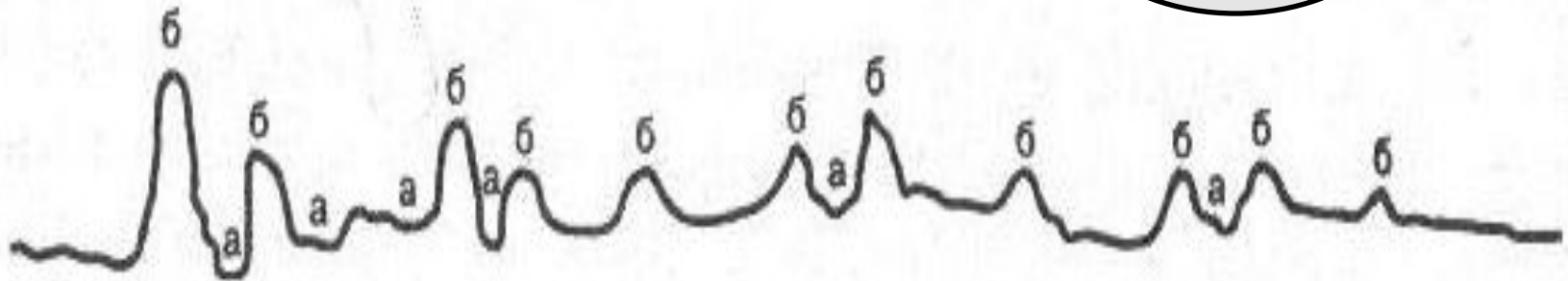
и

ионнообменную адсорбцию

Ионная адсорбция

По сравнению с молекулярной адсорбцией более сложный процесс.

В растворе 3 вида частиц конкурирующих за возможность адсорбироваться на поверхности твёрдого адсорбента.



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



Фридрих Адольф
Панет
1887 – 1958

Избирательная адсорбция ионов правило 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 AgI могут адсорбироваться Ag^+ и I^- , а также изоморфные ионы: Cl^- , Br^- , CN^- , CNS^- .

Обязательным является условие образования труднорастворимого соединения.

Ионообменная адсорбция

Ионообменная адсорбция – 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 – нерастворимые ВМС, способные набухать в водных растворах, поглощая значительное количество воды, и высвобождать ионы в процессе электролитической диссоциации.

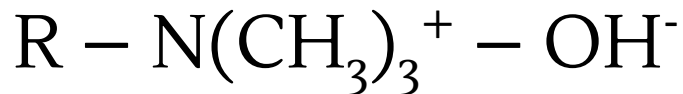




- **Катиониты** – нерастворимые многоосновные кислоты; обменивают катионы.



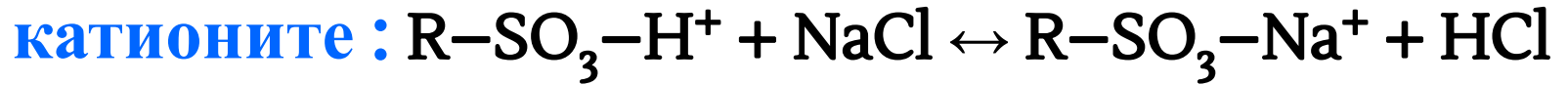
- **Аниониты** - нерастворимые многоатомные основания; они обменивают анионы.



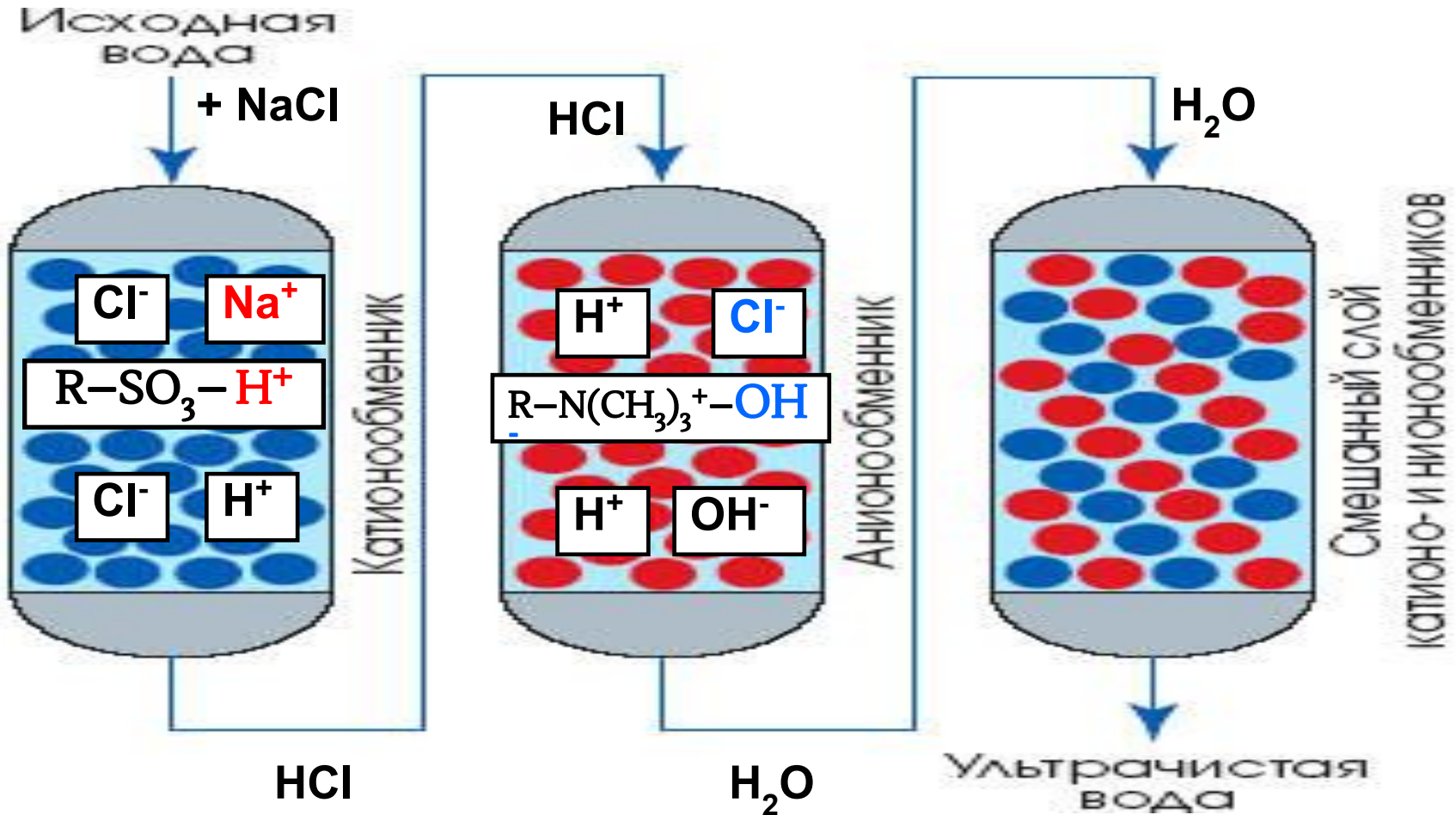
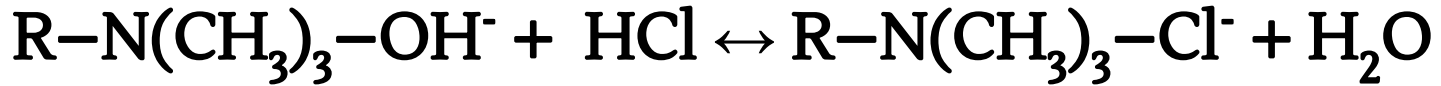
- **Амфортерные иониты** содержат и катионные и анионные обмениваемые группы.



Схема ионообменного процесса на



анионите:



Адсорбционные процессы, используемые в медицине



- **Адсорбционная терапия** применяется для удаления токсинов и вредных веществ из ЖКТ (адсорбенты: $Al(OH)_3$, MgO , $AlPO_4$ 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).

