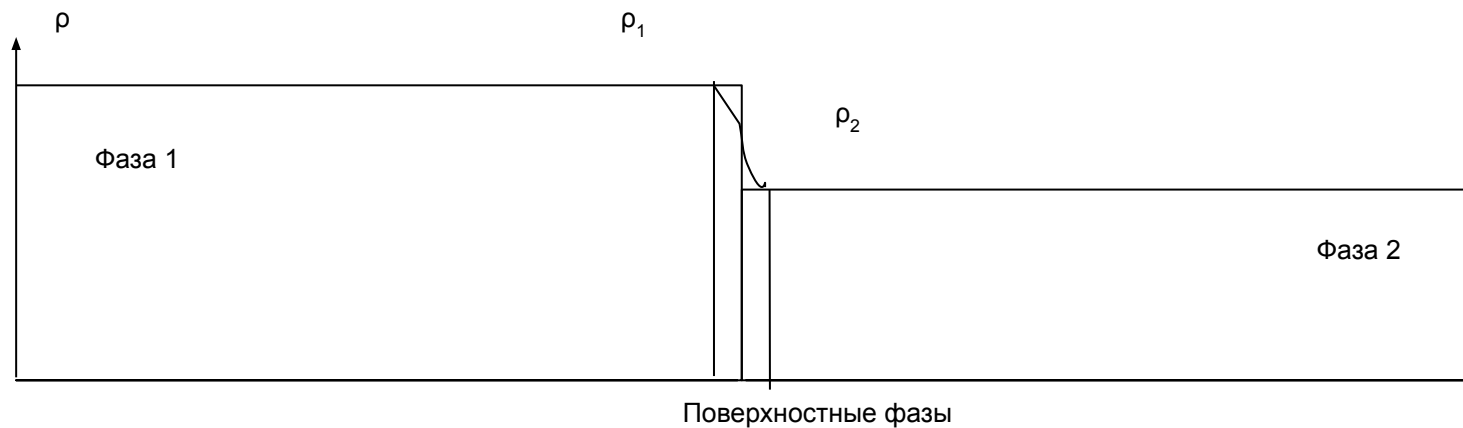


Поверхностные явления и адсорбция

- **Поверхностные явления – совокупность явлений и процессов на границе раздела фаз, обусловленных свойствами поверхности.**

Граница раздела фаз

- Реальная или воображаемая область пространства, пересечение которой приводит к резкому изменению физических и химических свойств

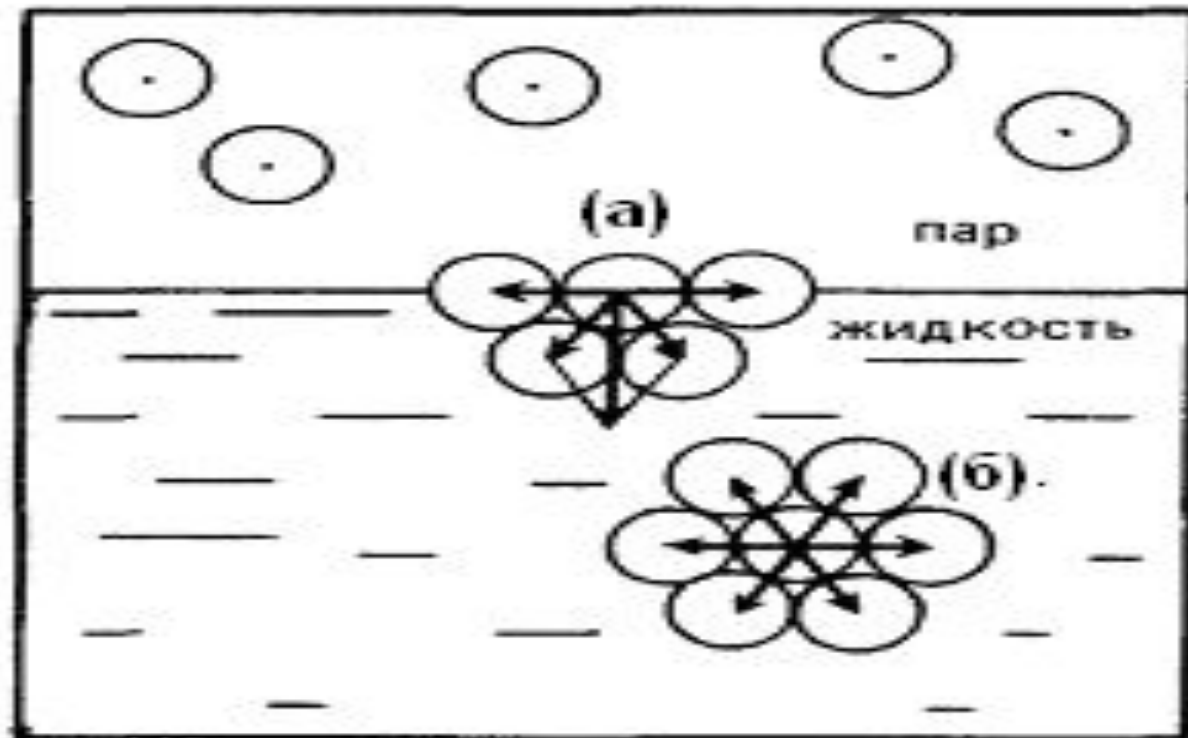


Классификация поверхностей раздела

Неподвижные	Подвижные
Т – Т	Ж – Ж
Т – Ж	Ж – Г
Т – Г	

Поверхностный слой избыточная поверхностная энергия

- Молекулы, атомы, ионы, находящиеся на поверхности раздела фаз, не равноценны по своему положению тем же частицам, находящимся в глубине фазы.



Поверхностный слой избыточная поверхностная энергия

- избыток энергии – *поверхностная энергия Гиббса* (G_s) – термодинамическая функция, характеризующая энергию межмолекулярного взаимодействия частиц на поверхности раздела с частицами каждой из граничащих фаз. Поверхностная энергия Гиббса пропорциональна площади поверхности раздела фаз (S):

$$\bullet G_s = \sigma \cdot S$$

- где σ - коэффициент поверхностного натяжения (удельная поверхностная энергия).

Поверхностный слой избыточная поверхностная энергия

- самопроизвольные поверхностные явления с уменьшением поверхностной энергии ($\Delta G_s < 0$) ВОЗМОЖНЫ:
- за счет уменьшения площади поверхности раздела фаз ($\Delta S < 0$), что происходит при *коалесценции* (слиянии капель жидкости или пузырьков газа) и *коагуляции* (слипаниии частиц дисперсной фазы);
- за счет уменьшения поверхностного натяжения
- ($\Delta \sigma < 0$), что наблюдается при *сорбции* (адсорбции).
- **Адсорбция** – самопроизвольное перераспределение молекул компонента между объемом фазы и поверхностным слоем.

- Факторы, влияющие на адсорбцию.
- 1) Температура; 2) Природа соприкасающихся фаз; 3) Природа растворенного вещества 4) Концентрация
- Правило Дюкло-Траубе: В гомологических рядах адсорбция увеличивается в 3 – 3,5 раза (при малых концентрациях) на каждую группу CH_2 .

Подвижная граница раздела

- Мерой адсорбции на подвижной границе раздела фаз служит величина адсорбции Γ («гамма»), которая выражается количеством (в моль) растворенного вещества, приходящимся на единицу площади поверхности; единицы измерения моль/м².
- Связь между величиной адсорбции и коэффициентом поверхностного натяжения устанавливает **уравнение**

Гиббса:

$$\Gamma = - \frac{c_{\delta}}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

- где c_{ρ} – равновесная концентрация адсорбата в данном интервале концентраций; R – универсальная газовая постоянная 8,31 Нм / (мольК); T – температура, К.

Подвижная граница раздела

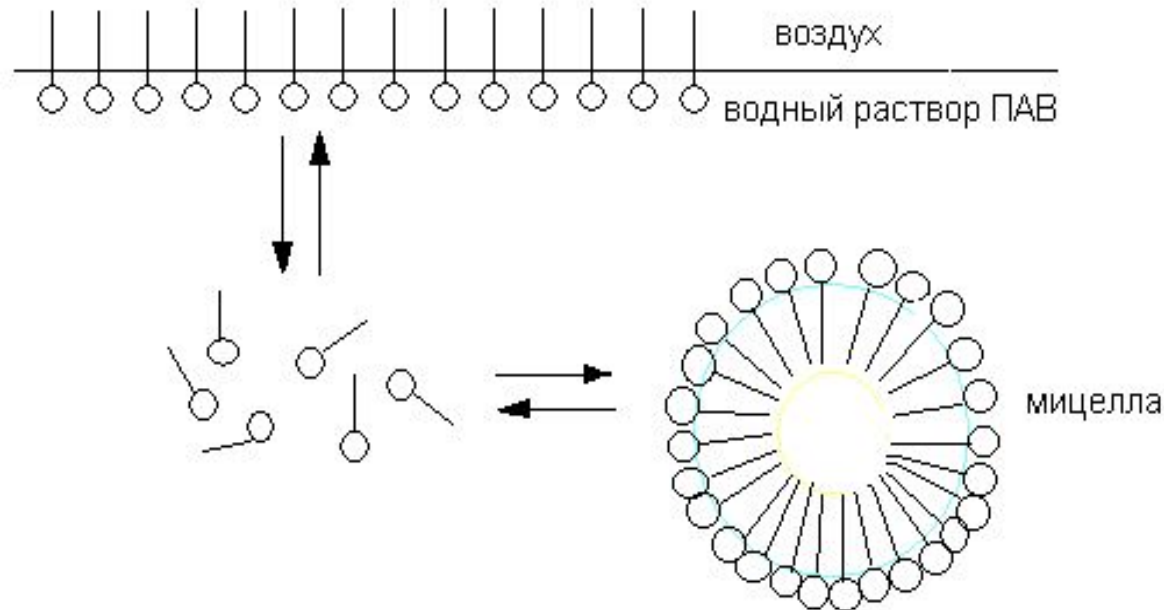
- Отношение $-d\sigma/dc$ называется *поверхностной активностью* (обозначается g):

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

- Поверхностная активность – это способность вещества изменять величину поверхностного натяжения.

Поверхностно-активные вещества

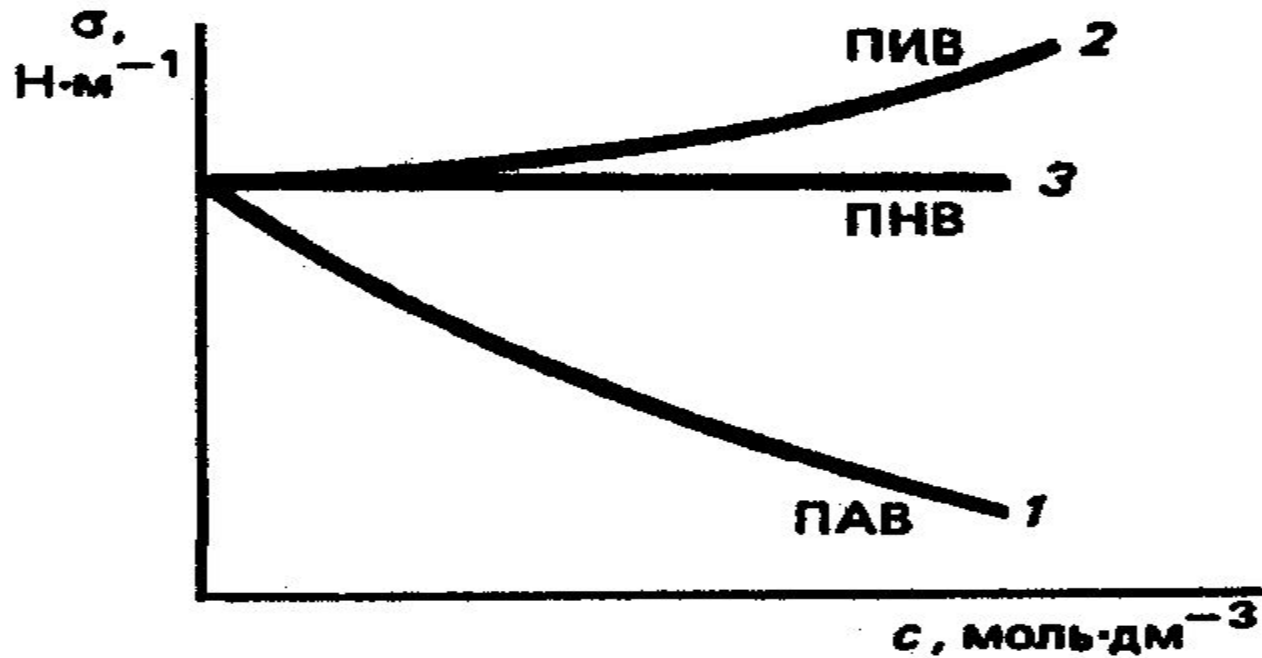
- Вещества, понижающие поверхностное натяжение воды, называются *поверхностно-активными веществами (ПАВ)*



Поверхностно-активные вещества

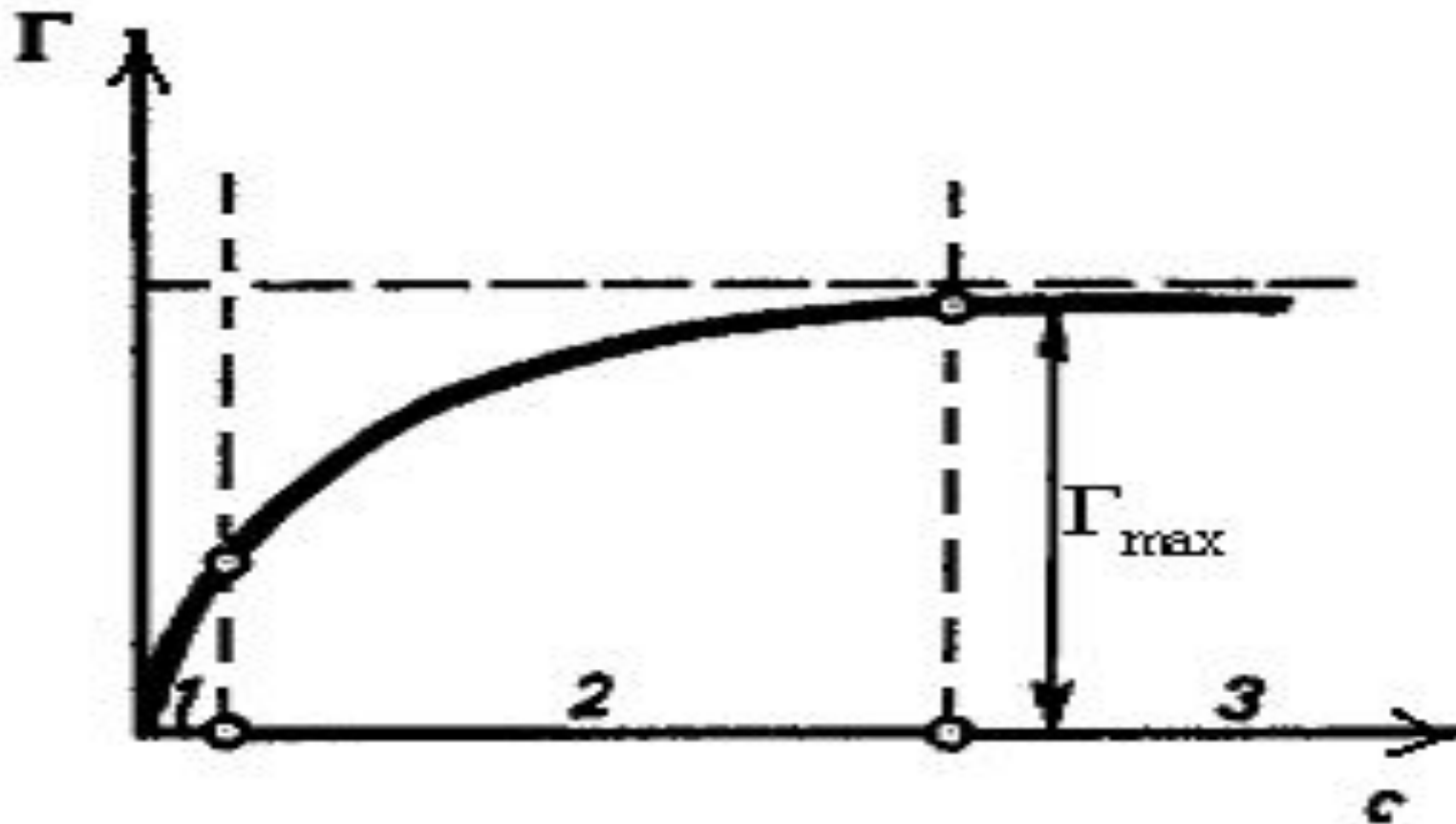
Класс поверхностно-активных веществ		R содержит 10 – 18 атомов углерода
Анионные ПАВ	Мыла Алкилсульфонаты Алкилбензолсульфонаты	$R-COO^-Na^+$ $R-O-SO_3^-Na^+$ 
Катионные ПАВ	Четвертичные аммониевые соли Соли алкилпиридиния	$R-N^+(CH_3)_3Cl^-$ 
Амфотерные ПАВ	Алкилбетаины	$R-N^+(CH_3)_3COO^-$
Неионногенные ПАВ	Полиэтиленгликолевые эфиры Спаны	$R-O \left(\text{CH}_2\text{CH}_2-O \right)_n \text{H}$ <small>(n = 5 – 10)</small> $R-COOCH_2(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$

Зависимости поверхностного натяжения растворов от концентрации



1 – поверхностно-активных , 2 – поверхностно-инактивных и 3 – поверхностно-неактивных веществ.

Изотерма адсорбции ПАВ.



$$S = \frac{1}{\Gamma_{\max} \cdot N_A}$$

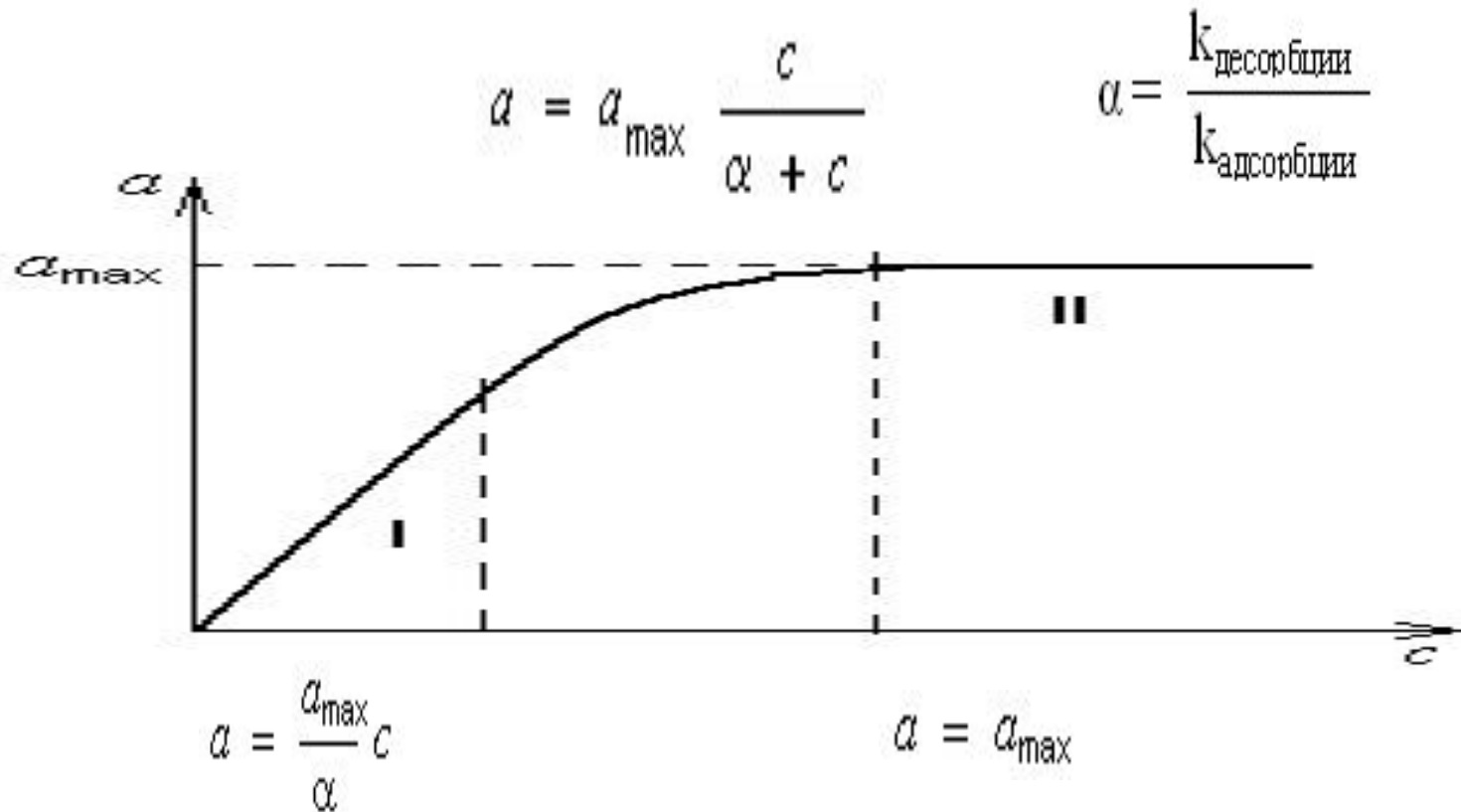
$$\delta = \frac{\Gamma_{\max} M}{\rho}$$

где M – молярная масса ПАВ, ρ – плотность раствора ПАВ,
 N_A – постоянная Авогадро.

• Адсорбция на неподвижной границе раздела фаз

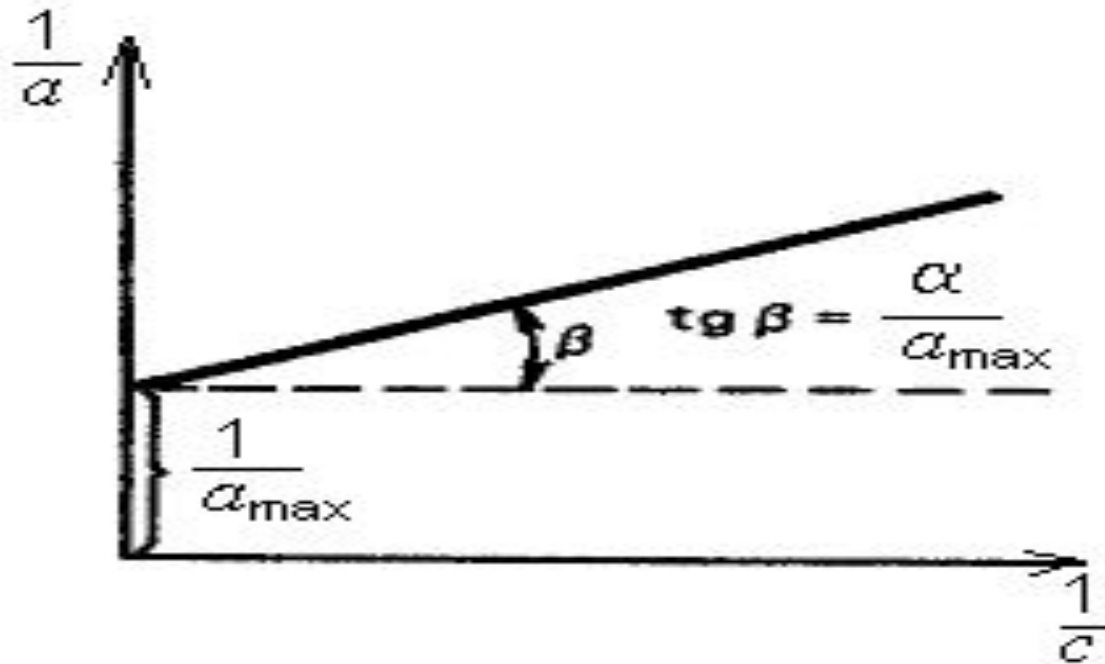
- **Изотерма адсорбции.** Адсорбция на подвижной границе (Γ) и неподвижной границе (a) количественно описывается уравнением Ленгмюра. Основные положения теории Ленгмюра:
 - адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а только на активных центрах;
 - каждый центр удерживает только одну молекулу адсорбата, при чем адсорбированные молекулы не взаимодействуют со свободными молекулами.
 - Адсорбция – процесс обратимый. Процесс, обратный адсорбции называется *десорбцией*. Величина, равная отношению констант скоростей процессов десорбции и адсорбции, называется константа Ленгмюра (обозначается α)
-
-

уравнение Ленгмюра



Нахождение численных значений констант в уравнении Лэнгмюра

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\max}} + \frac{\alpha}{a_{\max}} \cdot \frac{1}{c}$$



Адсорбция сильных электролитов (ионная адсорбция).

- Чем выше заряд и радиус иона, тем лучше он адсорбируется (исключение составляет ион H^+).
- По способности к адсорбции ионы образуют *лиотропные ряды*:
- Катионы: $Na^+ < K^+ < NH_4^+ < Mg^{2+} < Ba^{2+} < Al^{3+} < H^+$
- Анионы: $F^- < Cl^- < Br^- < I^- < SCN^- < SO_4^{2-}$
- Различают следующие разновидности адсорбции из растворов электролитов:
- эквивалентная адсорбция;
- обменная адсорбция;
- избирательная адсорбция.

избирательная адсорбция.

- В соответствии с *правилом Панета-Фаянса*:
- из раствора преимущественно адсорбируются ионы, которые входят в состав кристаллической решетки, или им изоморфные.

Хроматография

- *Хроматография* – физико-химический метод исследования, основанный на многократно повторяющихся процессах сорбции и десорбции между двумя фазами – подвижной и неподвижной.

По доминирующему механизму различают

- адсорбционную хроматографию;
- распределительную хроматографию (разделение основано на разнице в коэффициентах распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкостями);
- ионообменную хроматографию (основана на различии в константах ионного обмена разделяемых ионов между раствором и ионитом);
- ситовую хроматографию (разделение веществ основано на разнице в размерах молекул, используют в основном для разделения белков и других высокомолекулярных соединений на фракции);
- хемосорбционную хроматографию. В зависимости от типа химической реакции в хемосорбционной хроматографии выделяют разновидности:
 - а) осадочную хроматографию;
 - б) редокс-хроматографию;
 - в) лигандообменную хроматографию;
 - г) биоспецифическую (аффинную) хроматографию.