

Лекция 15

Поверхностные явления.

Адсорбция

**Тончайший
мономолекулярный слой,
расположенный на границе
раздела двух фаз,
накапливает огромный
запас свободной
поверхностной энергии
(G_s).**

**Поверхностное натяжение,
адсорбция, адгезия и другие
процессы, протекающие на
границе раздела двух фаз,
называются поверхностными
явлениями.**

Они осуществляются
самопроизвольно за
счет свободной
поверхностной
энергии.

**Поверхностные явления
играют важную роль в**

- ДЫХАНИИ,**
- ПИЩЕВАРЕНИИ,**
- ЭКСКРЕЦИИ.**

Они протекают **in vivo** на
развитых поверхностях
раздела:

- **поверхность кожи** – 1,5 м²
- **эритроцитов** – 3000 м²
- **альвеол** – 1000 м²

План

**15.1 Поверхностная
энергия и поверхностное
натяжение**

15.2 Адсорбция и ее виды

**15.3 Адсорбция на границе
жидкость-газ**

15.1 Энергетическое

состояние молекул

вещества в межфазном
поверхностном слое и в
глубине фазы
различно.

Рассмотрим
состояние молекул в
однокомпонентной
двухфазной системе:
вода – водяной пар.

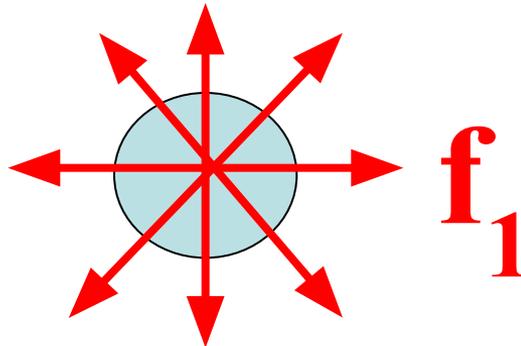
**На молекулу воды,
находящуюся в глубине фазы,
действуют силы
межмолекулярного
взаимодействия (f_1), причем
их равнодействующая равна
нулю вследствие симметрии
силового поля.**

**Межмолекулярные силы,
действующие на молекулу в
глубине фазы, скомпенсированы**

$$\Sigma \mathbf{f}_1 = \mathbf{0}$$

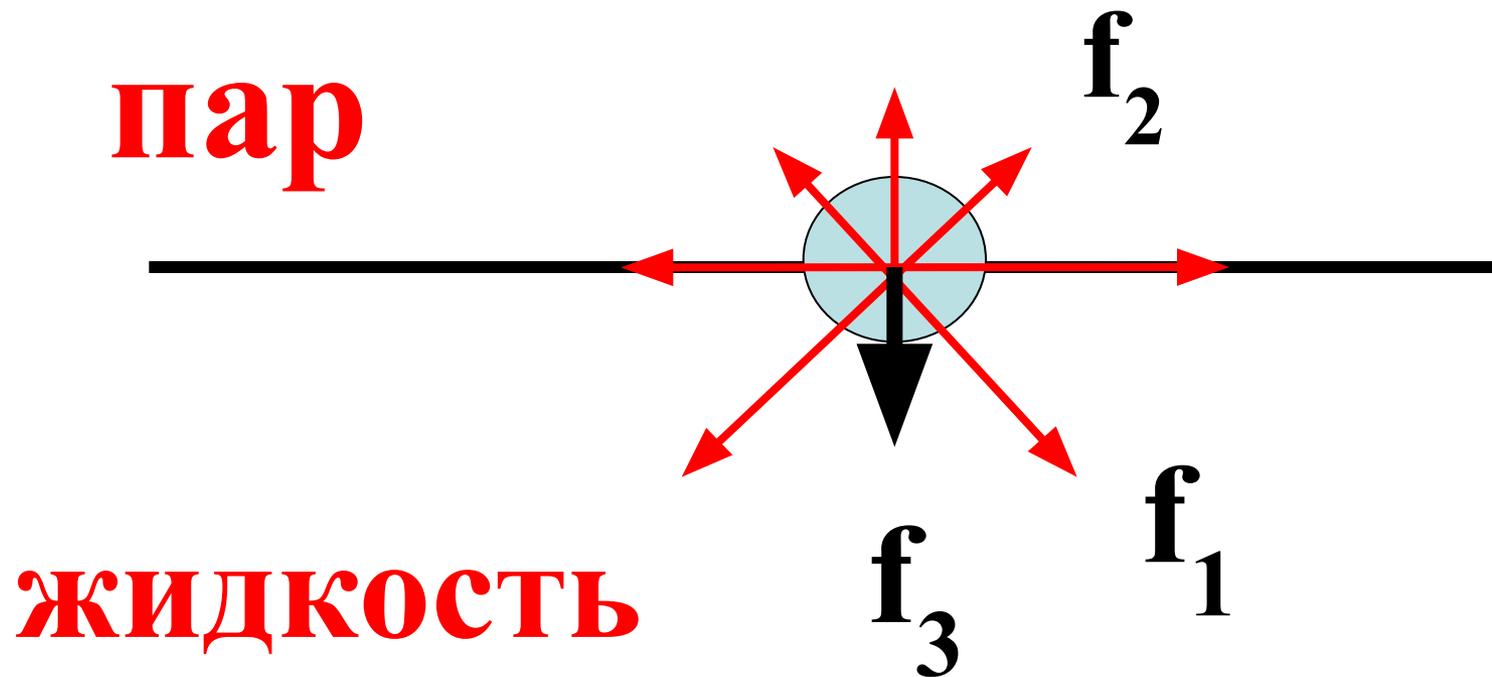
пар

жидкость



**Молекула на границе раздела фаз в большей степени испытывает действие межмолекулярных сил со стороны жидкой фазы (f_1), чем со стороны газообразной (f_2).
Результирующий вектор силы (f_3) направлен внутрь жидкости.**

Межмолекулярные силы, действующие на молекулу, находящуюся на межфазной поверхности, **нескомпенсированы.**



Сила f_3 создает внутреннее (межмолекулярное) давление жидкости, которое для воды составляет 14 000 атм/см². Межмолекулярное давление — это причина того, что жидкости практически несжимаемы.

**Вследствие
нескомпенсированности сил
межмолекулярного
взаимодействия,
поверхностный слой имеет
избыточную свободную
энергию (по сравнению с
объемом жидкости):**

$$G_s = \sigma \times S$$

где S – площадь
поверхности раздела фаз, м^2
 σ – коэффициент
пропорциональности,
называемый
**поверхностным
натяжением.**

$$\sigma = \frac{G_s}{S}, \quad \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н}}{\text{м}}$$

Поверхностное натяжение

– это поверхностная энергия
 единицы площади
 поверхности раздела фаз.

**Поверхностное
натяжение – важная
характеристика
жидкостей; оно зависит**

а) от температуры,

б) от полярности

среды.

**С увеличением
температуры**

**поверхностное натяжение
жидкостей уменьшается, т.**

**к. разрывается часть
связей межмолекулярного
взаимодействия.**

**Чем выше полярность
жидкости, тем больше ее
поверхностное
натяжение, т.к. с
увеличением полярности
возрастают силы
межмолекулярного
взаимодействия.**

Поверхностное натяжение жидкостей при 298 К

Жидкость	ε	$\sigma \times 10^3$ н/м
H_2SO_4 (безводная)	101	476
H_2O	78,5	72,7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	24,3	22,3
C_6H_{14}	1,89	18,4

**Поверхностное
натяжение – важная
характеристика
биологических
жидкостей.**

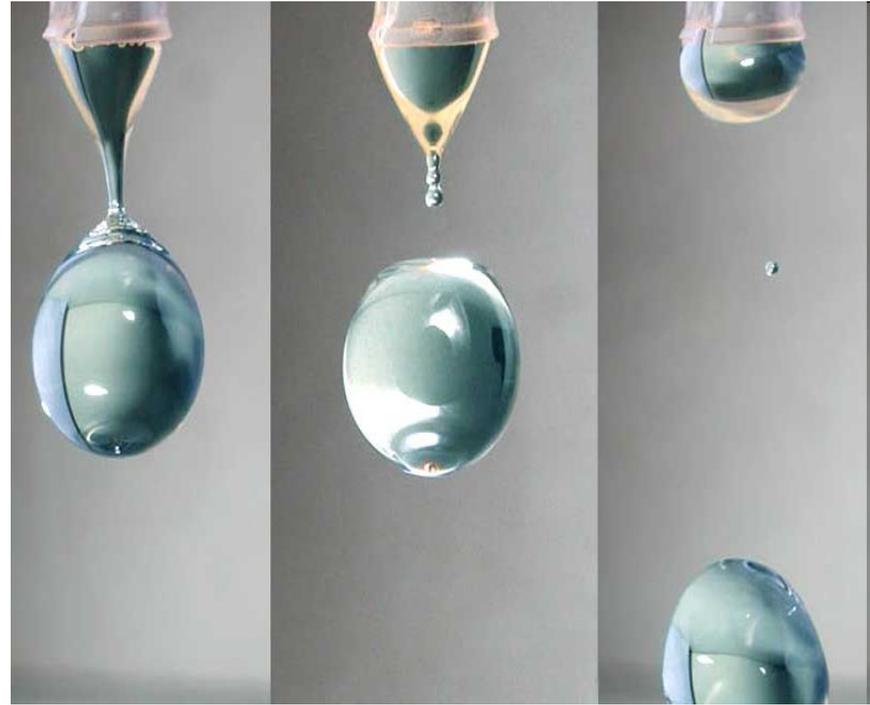
**В норме σ крови равно
 $45,4 \times 10^{-3}$ н/м.**

**Измерение
поверхностного
натяжения крови -
важный
диагностический
тест.**

Изменения σ сыворотки крови свидетельствует о наличии онкологических заболеваний, анафилактическом шоке и других заболеваниях. Кроме того, поверхностное натяжение уменьшается с возрастом.

**Наиболее принятым
методом определения
поверхностного
натяжения является
сталогмометрический
метод.**

Согласно второму
закону
термодинамики $G_s \rightarrow$
min. Это стремление
реализуется:



а) за счет **уменьшения площади поверхности** (стремление жидкости принять форму шара, слияние капель);

б) за счет адсорбции,
т.к. при адсорбции
уменьшается
поверхностное
натяжение
жидкостей.

15.2. Адсорбцией

называется

концентрирование какого-

либо вещества в

поверхностном слое в

результате самопроизвольного

перехода его из объема фазы.

Молекулы газа



**Активирован-
ный уголь**

**При адсорбции
различают два**

понятия:

- **Адсорбент,**
- **Адсорбат.**

Адсорбент – вещество, на поверхности которого идет адсорбция.

Адсорбат – вещество, которое концентрируется на поверхности адсорбента.

Адсорбция (Γ) выражается в
г/м² или моль/м² и
рассчитывается по формулам:

$$\Gamma = \frac{m}{S} \quad \Gamma = \frac{\nu}{S}$$

m – масса адсорбата, г

ν – количество адсорбата, моль

S – площадь поверхности адсорбента, м²

**В зависимости от
природы сил,
действующих между
адсорбентом и
адсорбатом, различают
физическую и
химическую адсорбцию.**

**Физическая адсорбция
обусловлена
межмолекулярным
взаимодействием (силы
Ван-дер-Ваальса). Энергия
этих взаимодействий
невелика и составляет
~4-40 кДж/моль.**

Для физической адсорбции

характерны:

- **обратимость**: одновременно с адсорбцией протекает десорбция,
- **неспецифичность**: она подчиняется правилу «подобное растворяется в подобном»,
- **экзотермичность** ($\Delta_{\text{адс}} H < 0$)

**В соответствии с принципом
Ле Шателье, протеканию
физической адсорбции
способствует:**

- понижение температуры,**
- увеличение концентрации
адсорбата,**
- повышение давления в системе
(при адсорбции газа или пара).**

Химическая адсорбция (хемосорбция)

**осуществляется при
взаимодействии
адсорбента с адсорбатом с
образованием химической
(ковалентной) связи.**

Энергия связи при хемосорбции составляет

40-400 кДж/моль, что делает ее практически

**необратимой,
специфичной и
локализованной.**

**Повышение
температуры усиливает
хемосорбцию,
что приводит к
большому связыванию
адсорбата.**

По характеру межфазной поверхности

**различают адсорбцию, протекающую
на границе раздела:**

- А) жидкость/газ,**
- Б) жидкость/жидкость,**
- В) твердое тело/жидкость,**
- Г) твердое тело/газ**

15.3 При растворении в воде
какого-либо вещества может
наблюдаться:

А) понижение ее
поверхностного натяжения.
Такие вещества называются
поверхностно-активными
(ПАВ);

Б) повышение ее

поверхностного натяжения.

Такие вещества

называются

поверхностно-инактивными

(ПИВ); к ним относятся

неорганические кислоты,

основания и соли;

**В) поверхностное натяжение
жидкости не изменяется.**

Такие вещества называются

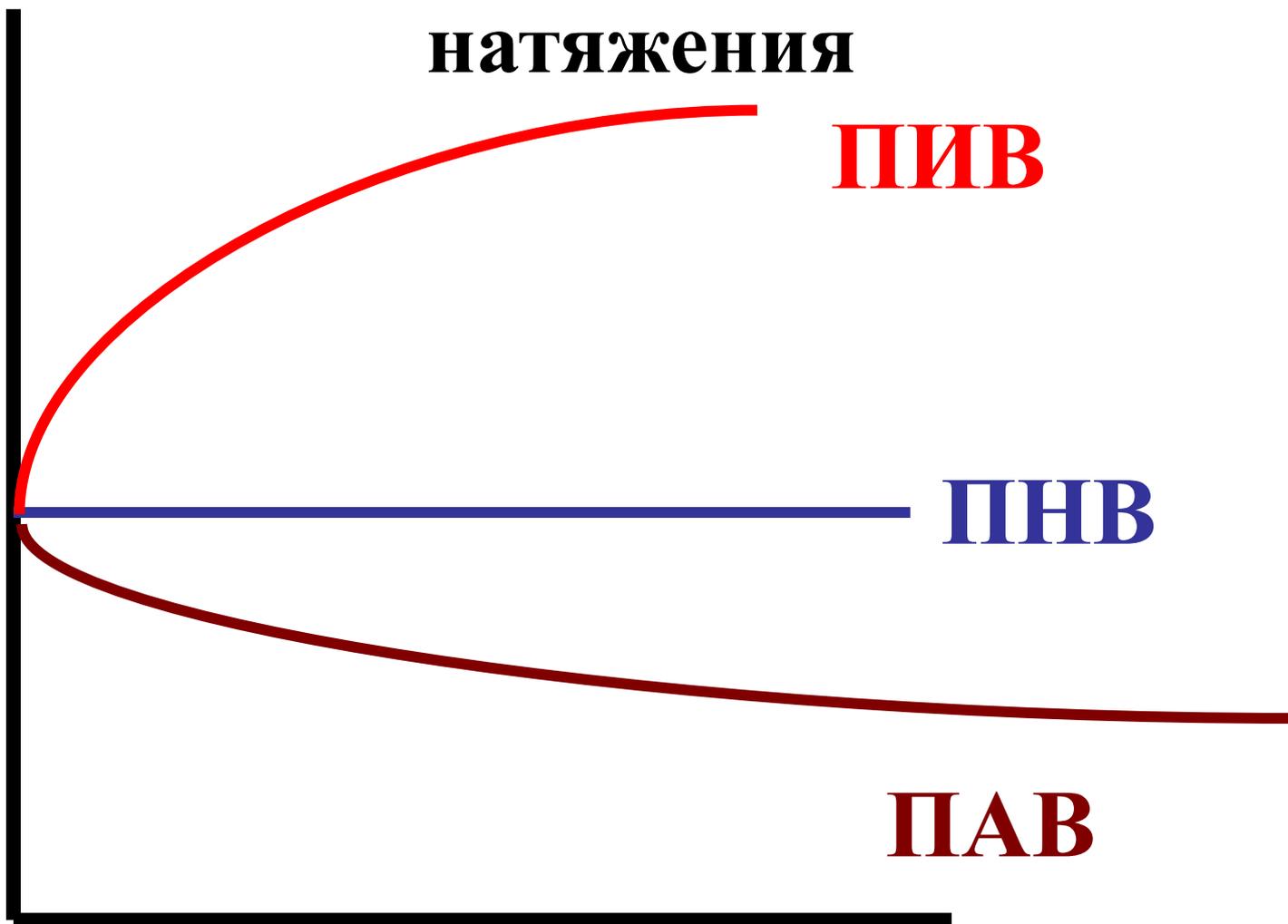
поверхностно-

неактивными (ПНВ).

**К ним относятся глюкоза,
сахароза и другие сахара.**

Изотермы поверхностного натяжения

σ , Н/м



ПИВ

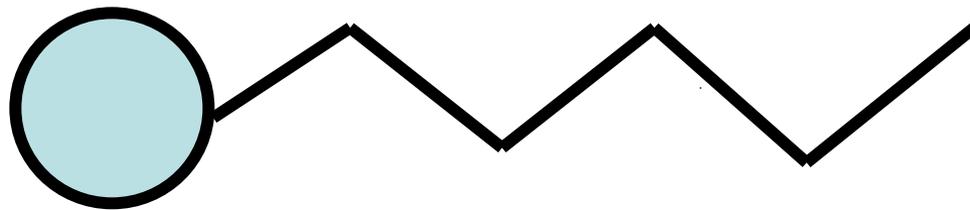
ПНВ

ПАВ

Концентрация

**Поверхностно-
активными (ПАВ)
называются вещества,
уменьшающие
поверхностное
натяжение жидкостей.**

Их молекулы дифильны и ассиметричны; они состоят из неполярного гидрофобного радикала и полярной гидрофильной группы:



Классификация ПАВ

ПАВ

```
graph TD; A[ПАВ] --> B[Электролиты (ионогенные)]; A --> C[Неэлектролиты (неионогенные)];
```

Электролиты
(ионогенные)

Неэлектролиты
(неионогенные)

Ионогенные ПАВ

делятся на:

1) Катионоактивные:

**Соли и гидроксиды
алкиламмония**

**Например,
цетилтриметил аммоний
бромид, используемый
как антисептик**



2) Аниононоактивные:

- Соли карбоновых кислот



- Соли сульфокислот

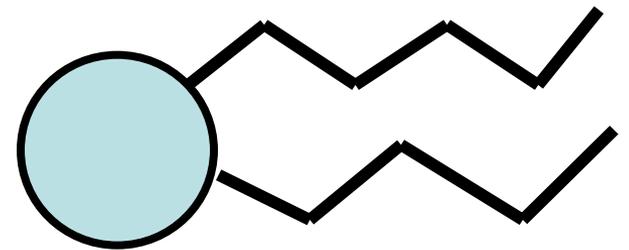


К неионогенным ПАВ относятся:

- Карбоновые кислоты $R-COON$,
- Сульфокислоты $R-SO_3H$,
- Спирты $R-OH$,
- Тиолы $R-SH$,
- Амины $R-NH_2$

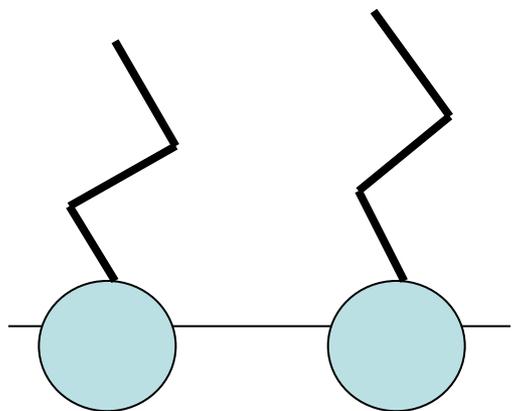
Поверхностно-активными являются многие биоактивные соединения:

- Жиры,
- Фосфолипиды
- Желчные кислоты

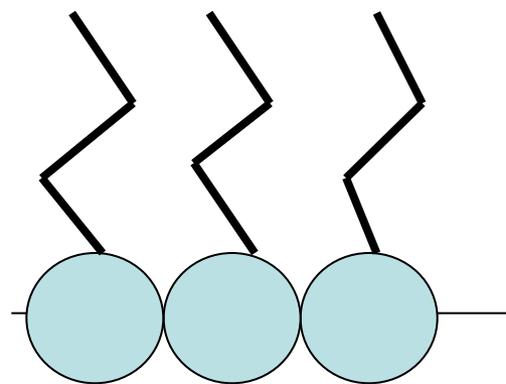


В соответствии с правилом «Подобное стремится к подобному», гидрофобные радикалы направлены в неполярную фазу (воздух), а гидрофильные группы – в полярную (вода). В результате ПАВы концентрируются на границе раздела двух фаз.

Адсорбция ПАВ на границе жидкость-газ



**Ненасыщен-
ный слой**

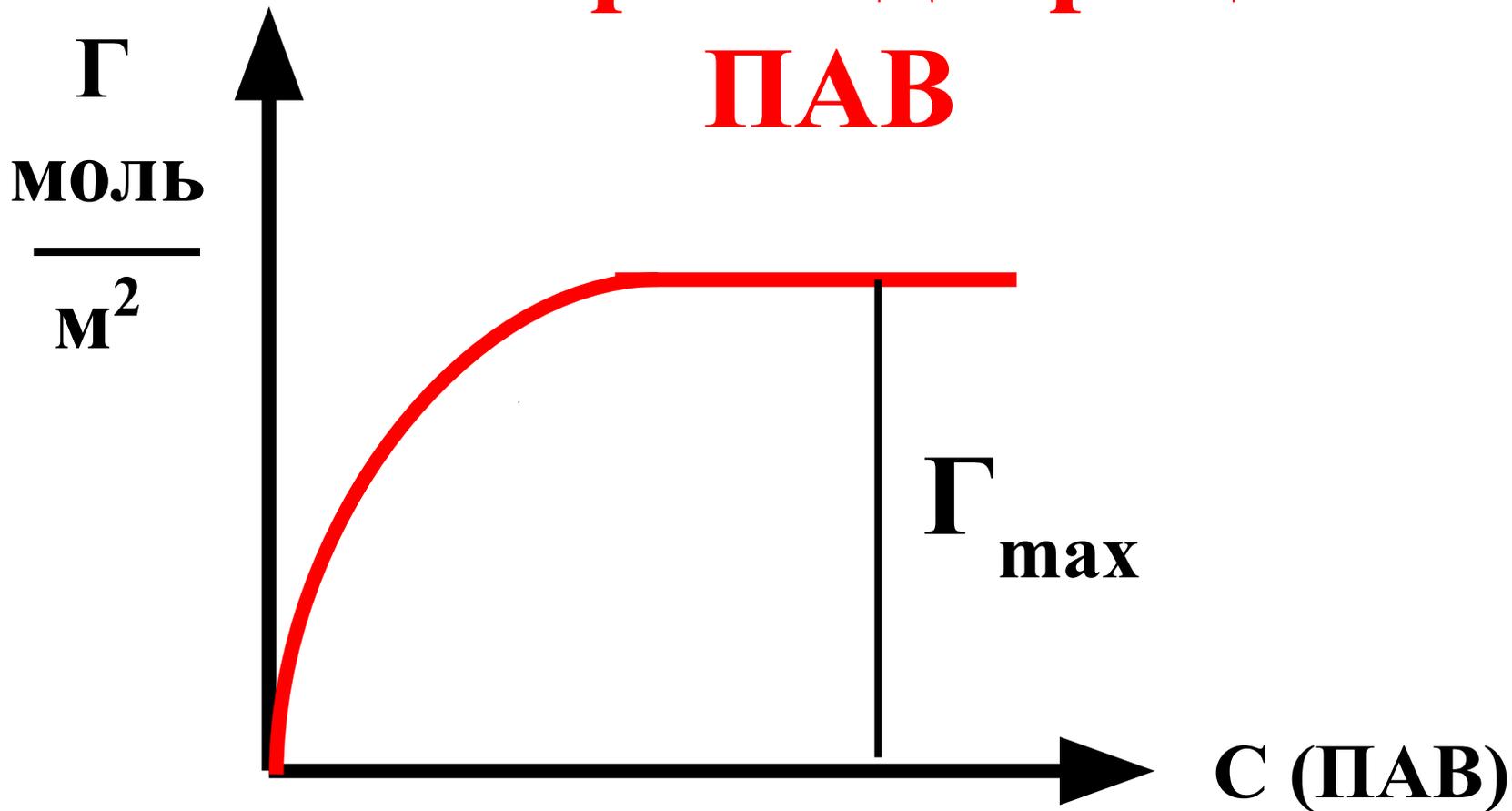


**Насыщен-
ный слой**

«частокол Ленгмюра»

**Поскольку молекулы
ПАВ менее полярны,
чем молекулы воды,
силы поверхностного
натяжения в
поверхностном слое
уменьшаются.**

Изотерма адсорбции ПАВ



Γ_{max} – **максимальная адсорбция,**
соответствующая насыщенному
МОНОСЛОЮ

Зная Γ_{\max} можно рассчитать

а) длину молекулы ПАВ (ℓ)

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

ρ – плотность ПАВ,

M - молярная масса ПАВ

б) площадь, занимаемую молекулой ПАВ на границе раздела фаз (s):

$$s = \frac{1}{\Gamma_{\max} N_A}$$

где N_A – число Авогадро

Важнейшей характеристикой ПАВ является их **поверхностная активность (g):**

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

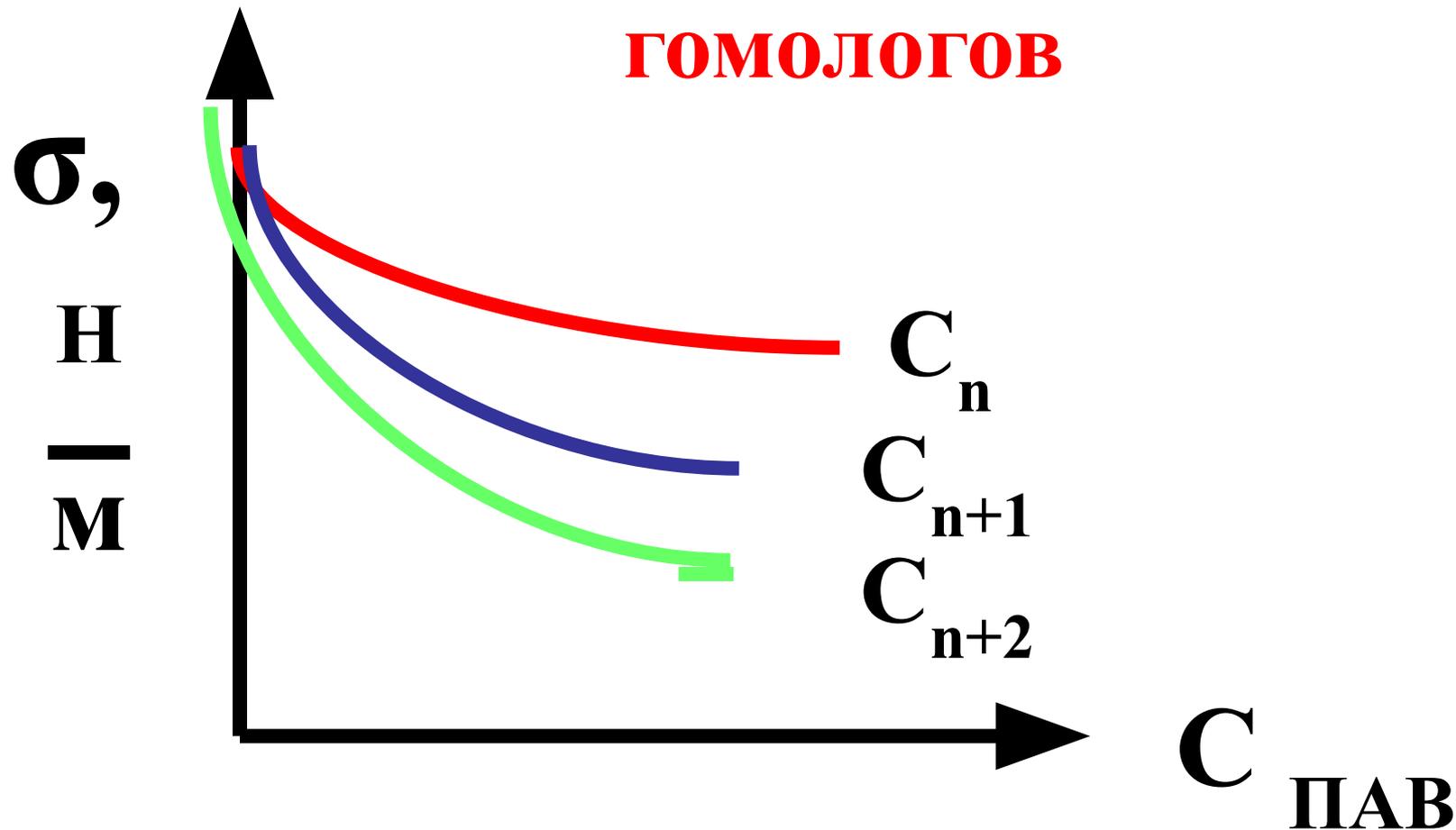
где $\Delta\sigma$ – уменьшение поверхностного натяжения жидкости при увеличении концентрации ПАВ на ΔC

Правило Дюкло-Траубе

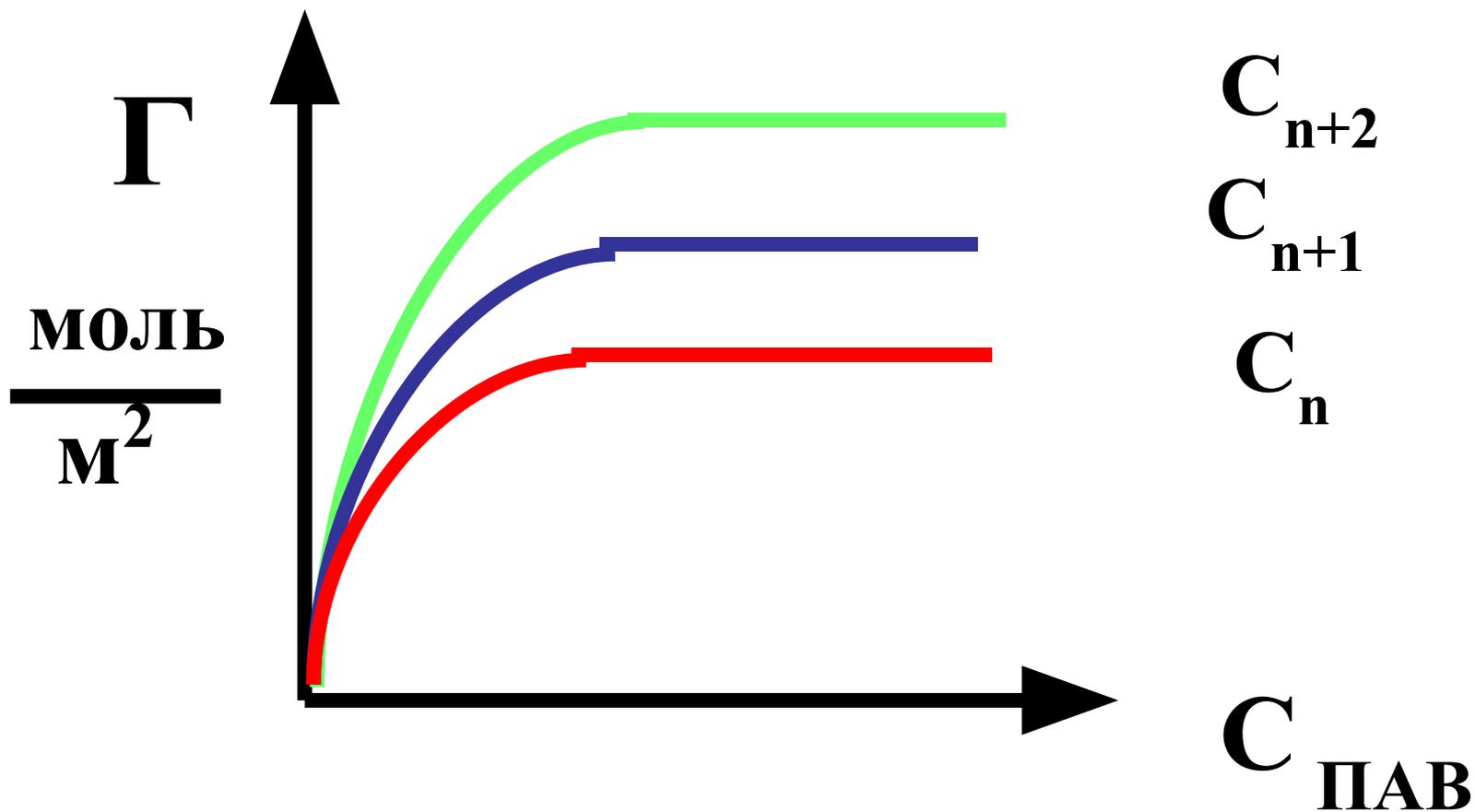
(1888): с увеличением длины гидрофобного радикала на группу $-\text{CH}_2-$ поверхностная активность ПАВ возрастает в 3-3,5 раза при одинаковой молярной концентрации.

**Правило выполняется
для членов одного
гомологического ряда:
спиртов, аминов,
карбоновых кислот и
т.д.**

**Семейство изотерм
поверхностного натяжения
гомологов**



Семейство изотерм адсорбции ГОМОЛОГОВ



**Зависимость адсорбции ПАВ от их
концентрации в растворе
описывается уравнением Гиббса
(1878):**

$$\Gamma = - \frac{d\sigma}{dc} \times \frac{C_{\text{ПАВ}}}{RT}$$

**Влияние концентрации ПАВ на
поверхностное натяжение растворов
описывается уравнением**

Шишковского (1909):

$$\sigma = \sigma_0 - a \ln (1 + b \times c_{\text{ПАВ}})$$

где **a** и **b** – параметры уравнения
(табл.),

σ – поверхностное натяжение
раствора, **σ_0** -поверхностное
натяжение растворителя

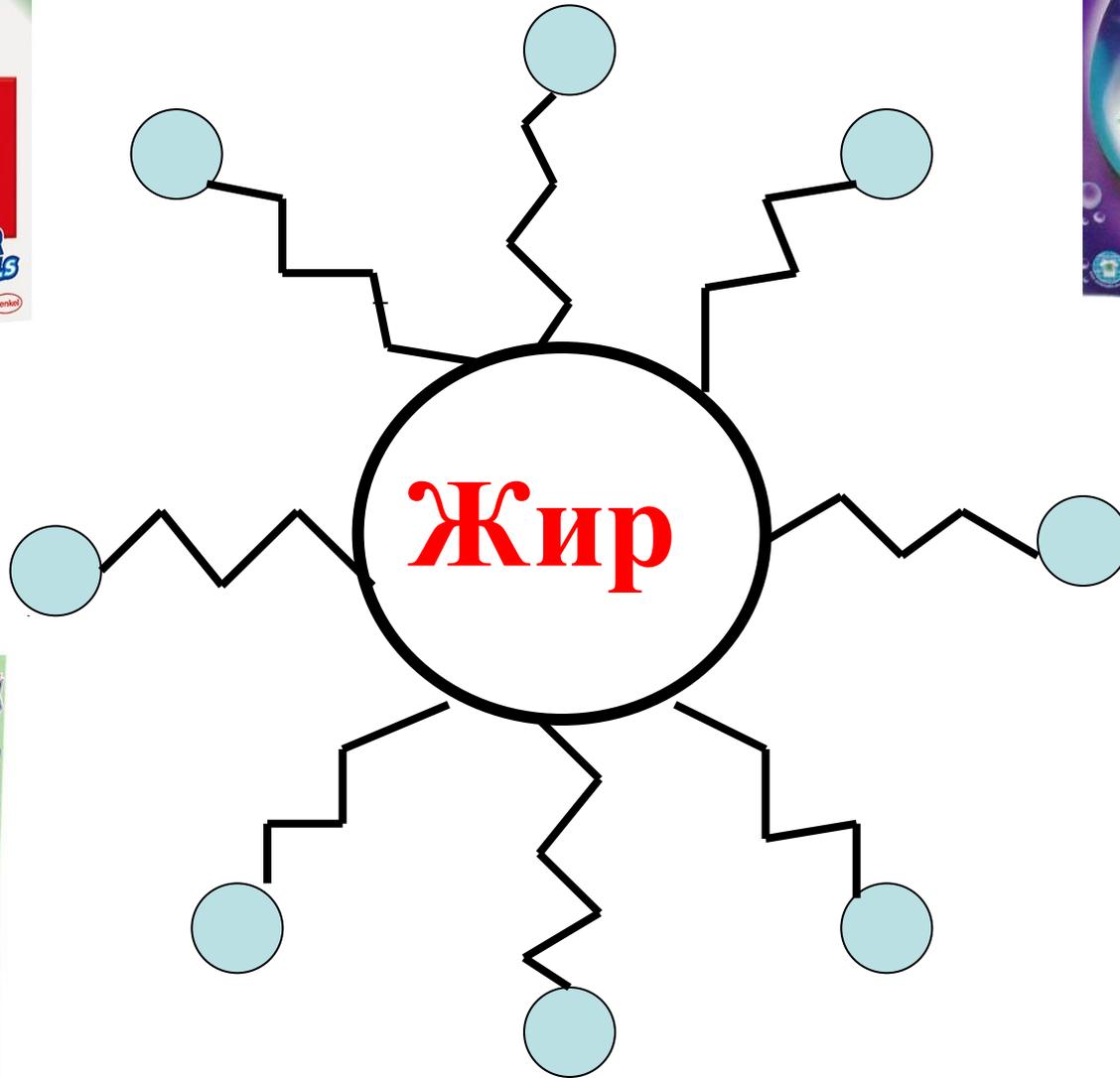
**Для расчета адсорбции
ПАВ используется
объединенное уравнение
Гиббса-Шишковского:**

$$\Gamma = \frac{a}{RT} \times \frac{b \times c}{1 + b \times c}$$

Применение ПАВ

1) Как моющие средства:

молекулы ПАВ адсорбируются
на поверхности жирного
пятна, образуя гидрофильную
систему, хорошо растворимую
в воде.



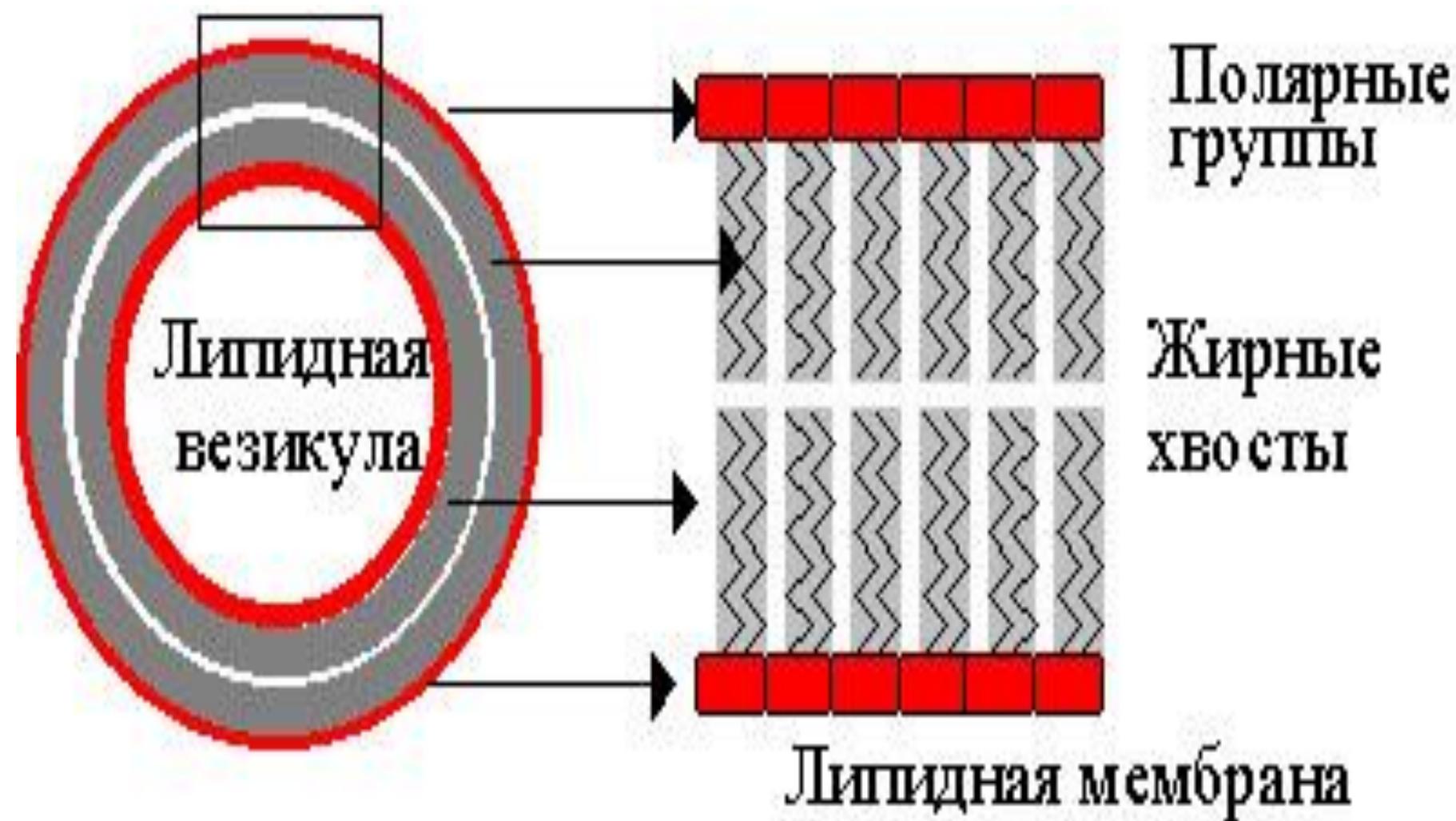
2) Как антисептики в хирургии:

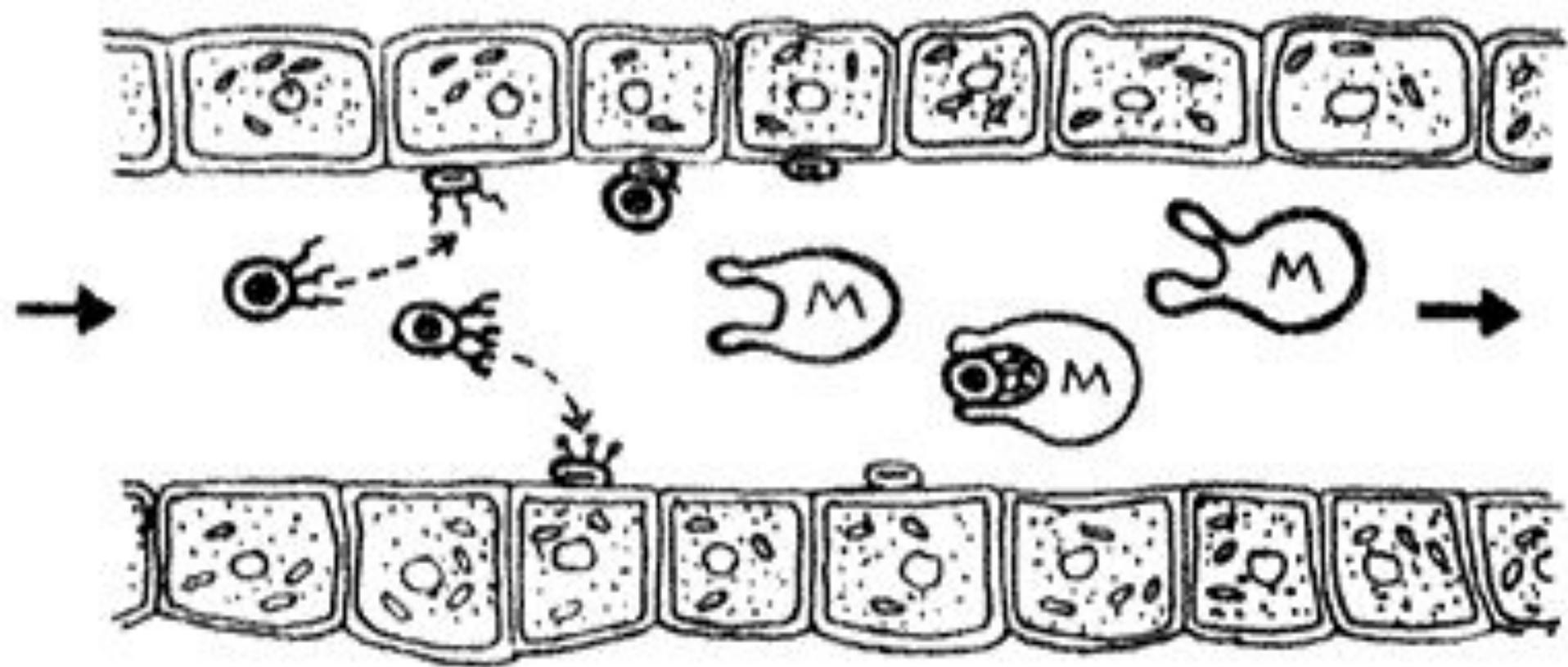
антимикробная активность
ионогенных ПАВ значительно
выше (до 300 раз) активности
традиционно используемого
фенола.

**Обеззараживающее действие
ПАВ объясняют их влиянием
на проницаемость клеточных
мембран микроорганизмов, а
также ингибирующим
действием на
ферментативные системы
бактерий.**

3) Для производства ЛИПОСОМ

Липосома (греч. «липос» - жир, «сома» - тело) – это надмолекулярная структура, состоящая из бислоя фосфолипидов и находящегося между ними раствора.





**Липосомы применяются для
направленной доставки
лекарственного препарата к
пораженным органам и тканям.**

**Липосомы могут переносить
широкий круг
фармакологически активных
веществ: противоопухолевые и
противомикробные препараты,
гормоны, ферменты, вакцины, а
также дополнительные
источники энергии для клетки и
генетический материал.**

**При этом
препарат не
отравляет
здоровые ткани
человека.**

**Как носители лекарств,
наиболее широкое применение
липосомы получили в
онкологии и пульмонологии
(лечение туберкулеза), т.е. в тех
областях медицины, в которых
используются наиболее
токсичные лекарственные
вещества.**

Благодарим

за

внимание!!!