



Поверхностные явления

План лекции

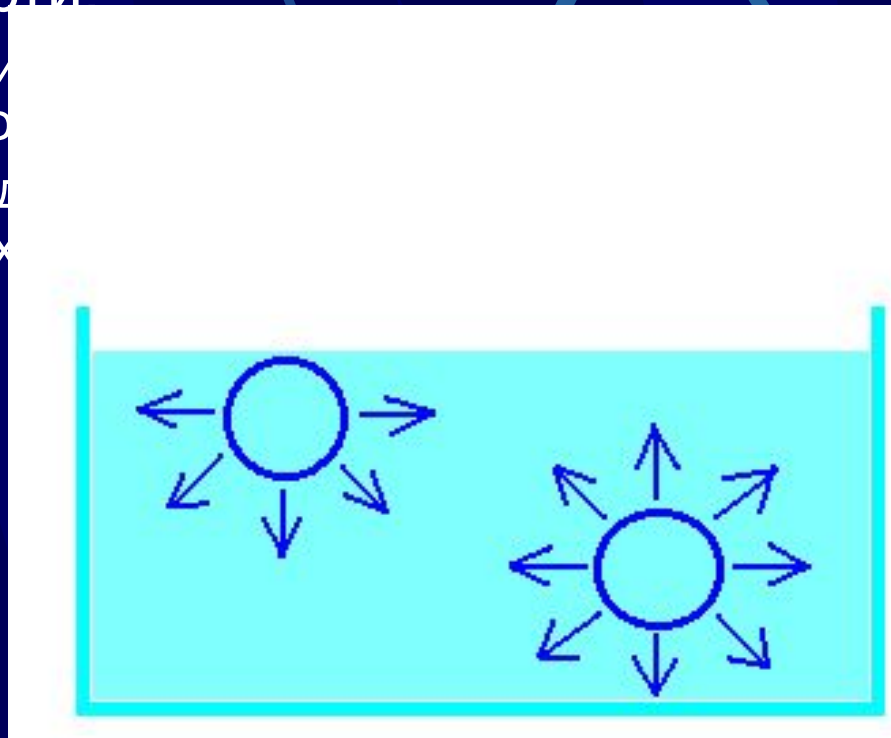
- Общие понятия
- Поверхностное натяжение
- Процессы, происходящие на подвижных поверхностях
- Уравнение Гиббса
- Поверхностно активные вещества

Поверхностный слой вещества

- Промежуточная фаза, содержащая один или несколько молекулярных слоев

Особенности:

- Внутри молекулы ориентированы и повешены
- Равнодействующая сил направлена на поверхность жидкости



- Поверхностные явления незначительны, если соотношения между массой тела и поверхностью в пользу массы тела
- Поверхностные явления приобретают значение, когда вещество находится в раздробленном состоянии или в виде тончайшего слоя (пленки)

$$1 \text{ см}^3 \rightarrow 10^{-7}, S = 6\,000 \text{ м}^2$$

$$1 \text{ мм крови} \rightarrow 4 - 5 \text{ млн эритроцитов}; 1 \text{ л} \rightarrow > 30 \text{ млрд клеток}, S = 1000 \text{ м}^2$$

$$S \text{ альвеол} = 800 - 1000 \text{ м}^2; S \text{ капилляров печени} = 600 \text{ м}^2$$

Поверхностная энергия Гиббса

G_s

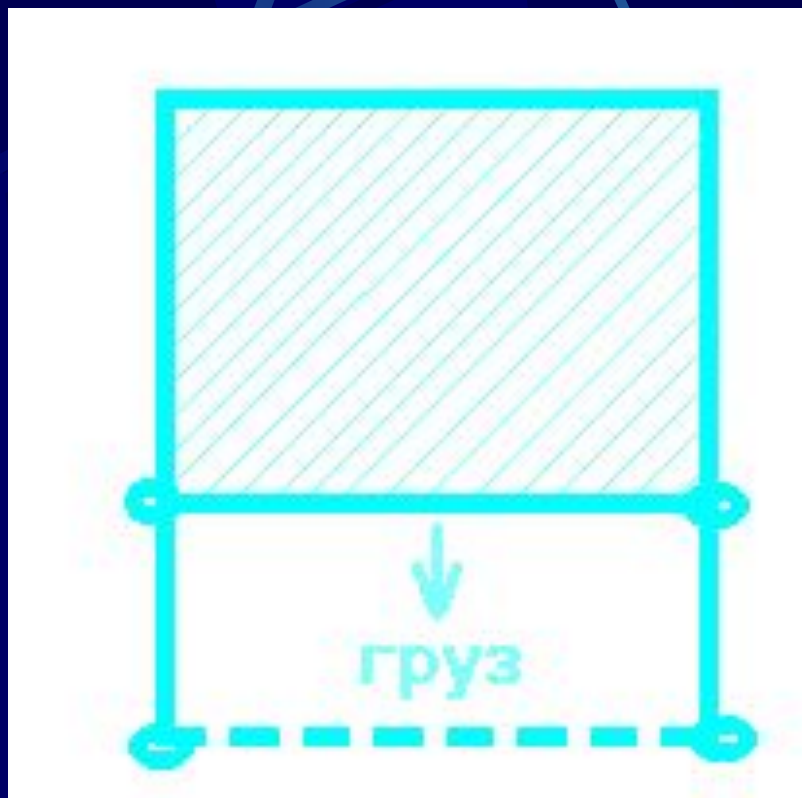
$$\Delta G_s = \sigma \cdot S$$

σ – поверхностное натяжение

Уменьшение энергии Гиббса:

- За счет уменьшения площади поверхности (укрупнение частиц)
- За счет уменьшения величины поверхностного натяжения (сорбция)

Поверхностное натяжение σ



- Работа, совершаемая на создание единицы поверхности

Единицы измерения
Дж/м²

- Сила, действующая на единицу длины линии, ограничивающей поверхность жидкости и направленную в сторону уменьшения этой поверхности

Единицы измерения Н/м²

Поверхностное натяжение различных жидкостей

| Жидкость | σ , мДж / м ₂ |
|------------------|---------------------------------|
| Вода | 72,8 |
| Глицерин | 64,7 |
| Сыворотка крови | 45,4 |
| Бензол | 29,4 |
| Уксусная кислота | 27,6 |
| Этиловый спирт | 17,1 |

Процессы на подвижных поверхностях

- Сорбция – поглощение каким-либо веществом других веществ
- Сорбент – вещество, которое поглощает другое
- Сорбтив – поглощаемое вещество
- Адсорбция – процесс поглощения вещества поверхностью сорбента
- Абсорбция – процесс поглощения вещества всем объемом сорбента
- Десорбция – процесс, обратный сорбции
- Хемосорбция – процесс сорбции, сопровождающийся химической реакцией

Величина адсорбции Γ

- Выражается количеством молей вещества (сорбтива), приходящегося на единицу площади (массы) поверхности адсорбента

$$\Gamma = \frac{X}{S}, \text{ моль/м}^2$$

$$\Gamma = \frac{X}{m}, \text{ моль/кг}$$

Поверхностные явления

Происходят в следующих системах:

- Газ / твердое тело
- Газ / жидкость
- Жидкость / твердое тело
- Жидкость / жидкость

Поверхностные явления в растворах

- Накопление растворенного вещества в поверхностном слое
- Процесс диффузии по градиенту концентрации, обусловленный тепловым движением

Количественно процесс адсорбции в поверхностном слое раствора описывается уравнением Гиббса

Уравнение Гиббса

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

Γ – величина адсорбции на поверхности раствора

$\Delta\sigma$

----- – поверхностная активность вещества

ΔC

$$\Gamma = \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}$$

Анализ уравнение Гиббса

$\Delta\sigma$

- $\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = 0; \Gamma = 0$

ΔC

Поверхностно неактивные (нейтральные) вещества: сахароза

$\Delta\sigma$

- $\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} > 0; \Gamma < 0$

ΔC

Поверхностно инактивные вещества: неорганические кислоты, щелочи, соли, муравьиная кислота

$\Delta\sigma$

- $\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} < 0; \Gamma > 0$

ΔC

Поверхностно-активные вещества

Свойства ПАВ

- Ограниченно растворимы
- Обладают меньшим поверхностным натяжением, чем жидкости
- Резко изменяют поверхностные свойства жидкости

Классификация ПАВ

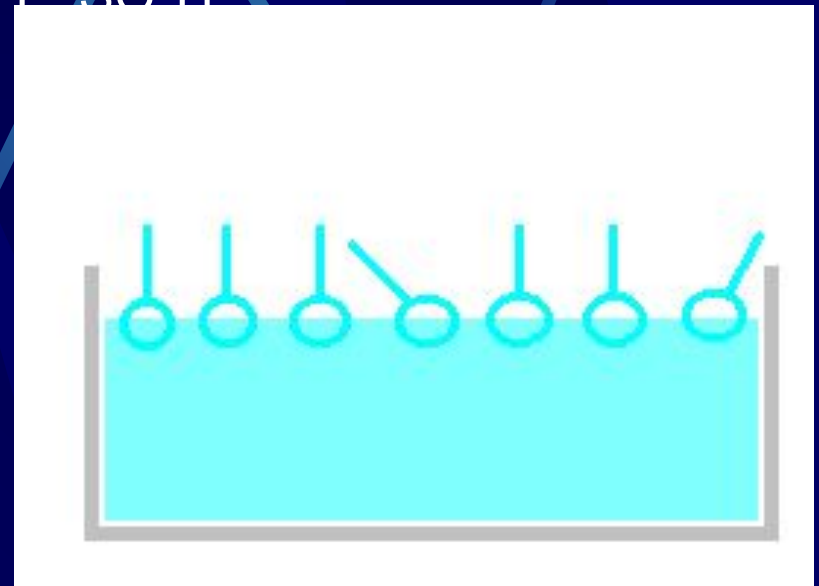
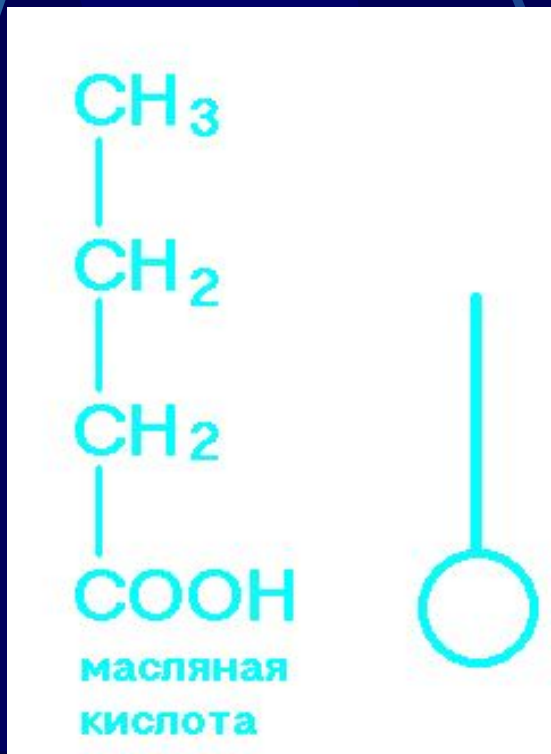
- Молекулярные или неионогенные – спирты, желчь, белковые вещества
- Ионогенные анионактивные – мыла, сульфокислоты и их соли, карбоновые кислоты
- Ионогенные катионактивные – органические азотсодержащие основания и их соли

Строение ПАВ

- Дифильное – разные участки молекулы характеризуются различным отношением к растворителю

Гидрофобные свойства: углеводородный радикал

Гидрофильные свойства: OH , NH_2 , SO_3H

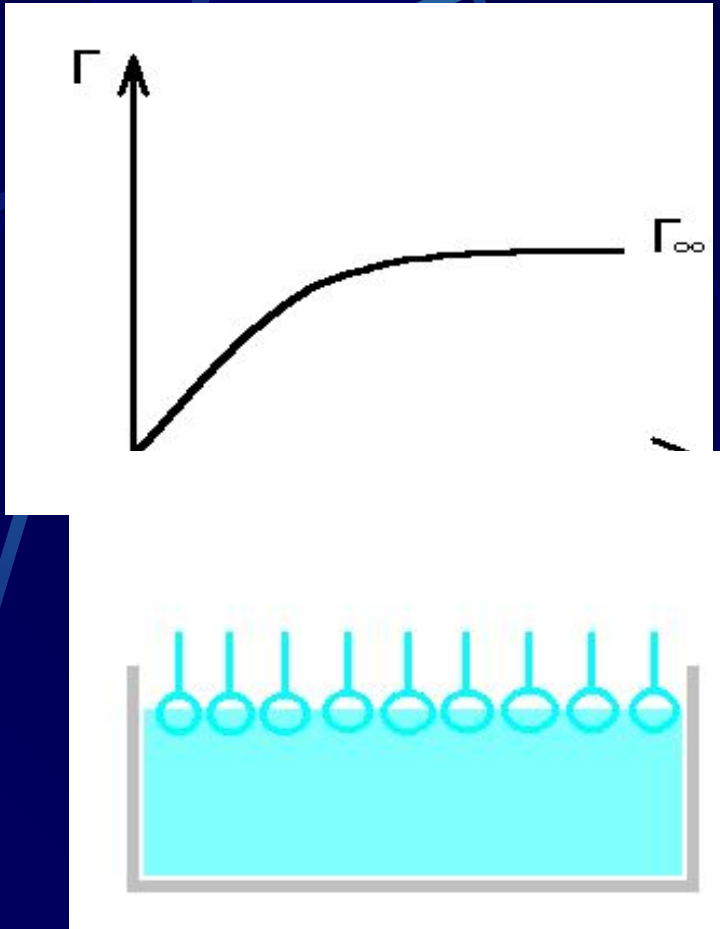


Правило Траубе-Дюкло

- Удлинение цепи на радикал – CH_2 – увеличивает способность жирных кислот к адсорбции в 3,2 раза

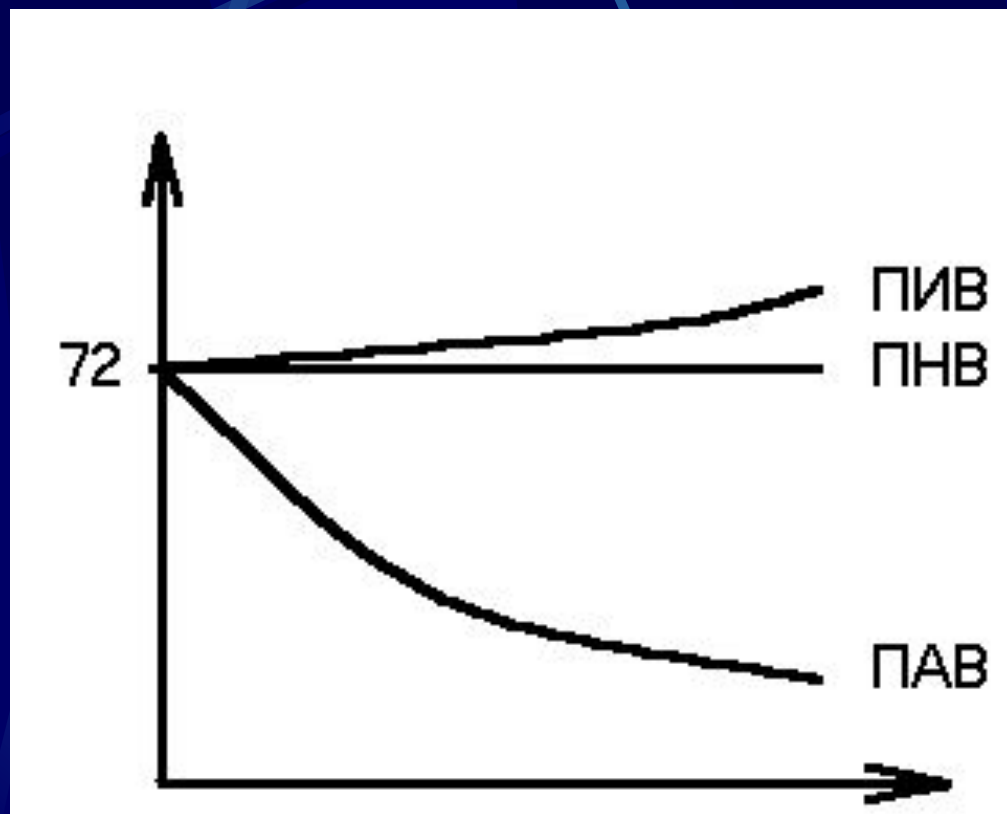
Применимо только для разбавленных растворов и для температур, близких к комнатной, т.к. с повышением температуры увеличивается десорбция

Изотерма адсорбции



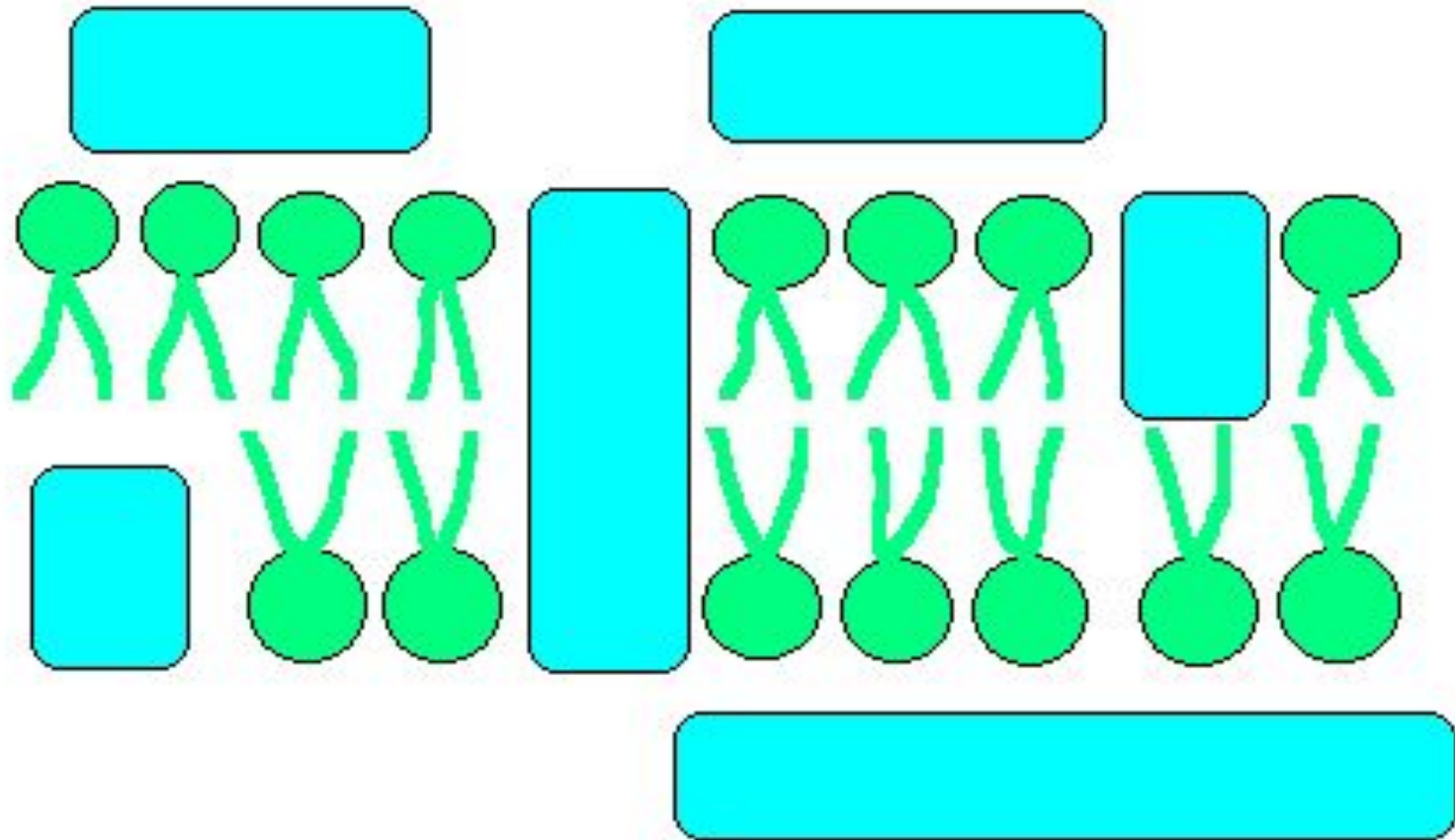
- Γ_{∞} – предельная адсорбция; наблюдается в случае большой концентрации ПАВ, когда на поверхности раствора образуется сплошной мономолекулярный слой («часток Лэнгмюра»)

Изотерма поверхностного натяжения



- Графическая зависимость поверхностного натяжения от концентрации растворенного вещества

Мозаичная модель строения мембраны



Значение поверх

- Всасывание питательных веществ
- Обмен веществ через стенку кровеносных сосудов и клеточные мембраны
- Развитие кессонной болезни



Применение ПАВ

- Получение растворимых форм лекарственных веществ (твины и спаны)
- В качестве антисептиков в хирургии – влияют на проницаемость мембран и на ферментативную активность микробов
- В качестве моющих средств в быту
- Получение эмульсий масла в воде, пеногасителей

Межфазное поверхностное натяжение на границе жидкость/жидкость

- Поверхностное натяжение значительно меньше, чем на границе жидкость/газ
- Коэффициент межфазного натяжения равен разности коэффициентов поверхностных натяжений их взаимно насыщенных растворов
- Добавление третьего компонента приводит к снижению межфазного поверхностного натяжения

Способы измерения поверхностного натяжения жидкости

- Метод отрыва кольца от поверхности жидкости
- Метод подсчета числа капель определенного объема исследуемой жидкости, вытекающей из капилляра (сталагмометрический)
- Метод определения давления, которое необходимо для отрыва пузырька воздуха от капилляра, погруженного в жидкость (метод Ребиндера)
- Метод измерения высоты поднятия жидкости в капилляре, стенки которого хорошо ею смачиваются