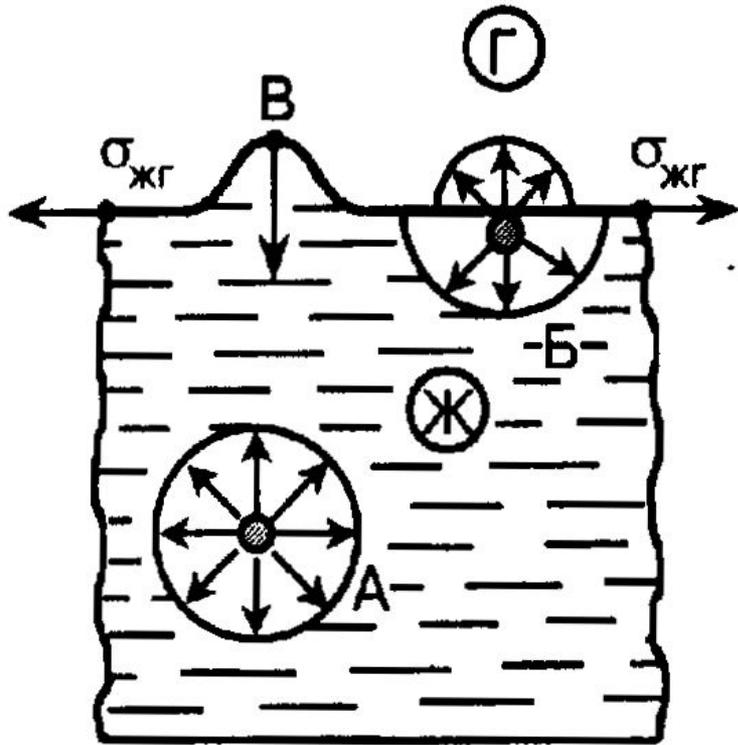


Кафедра химии



Тема лекции:
Поверхностные явления.
Адсорбция

Поверхностные явления



А - молекула в
объеме

Б - молекула на
поверхности

В — молекула на
гребне

Поверхностные явления

- ✓ На поверхностный слой молекул действует сила, направленная вглубь объема. Она называется поверхностным натяжением (σ).
- ✓ Под действием этой силы поверхность раздела **Ж/Г** становится предельно гладкой и сокращается до минимума. Поверхность жидкости эквипотенциальна в спокойном состоянии.
- ✓ Любая поверхность имеет избыточную свободную поверхностную энергию (**СПЭ**)

Величины коэффициента поверхностного натяжения (Ж/Ж, Ж/Т)

Вещество	$\sigma \times 10^3 (20^\circ\text{C}), \text{ н/м}$
Гексан	17,2
Масляная кислота	26,5
Сыворотка крови	46-47
Вода	72,5
Ртуть	480,3
Алмаз	11400 (расчет)

СПЭ в биологии и медицине

- Полная альвеолярная поверхность легких при вдохе равна 70—80 м², что примерно в 40 раз больше наружной поверхности тела.
- Суммарная поверхность эритроцитов, контактирующих со всеми альвеолами в течение 1 мин – 3750 м².
- В печени суммарная площадь внутренней митохондриальной мембраны составляет 40м² на 1 г белка.

Большая удельная поверхность органов и тканей необходима для активного обмена веществ: он происходит лишь в том случае, когда уменьшается СПЭ.

Расчет и определение СПЭ

$$\text{СПЭ} = \sigma \times V$$

коэффициент
поверхностного
натяжения ($\text{Дж}/\text{м}^2$, $\text{н}/\text{м}$)

площадь (м^2)

$\sigma \rightarrow \min, V = \text{const}$

$V \rightarrow \min, \sigma = \text{const}$

Адсорбция



Образование
сферических капель

Укрупнение частиц
(коагуляция)

Идеально гладкая жидкая
поверхность.

Демонстрационный опыт

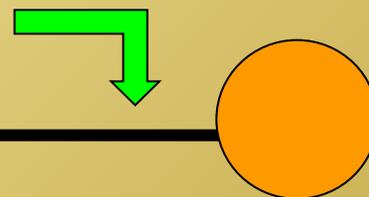
масляная кислота

26,5

$\sigma \times 10^3$ н/м

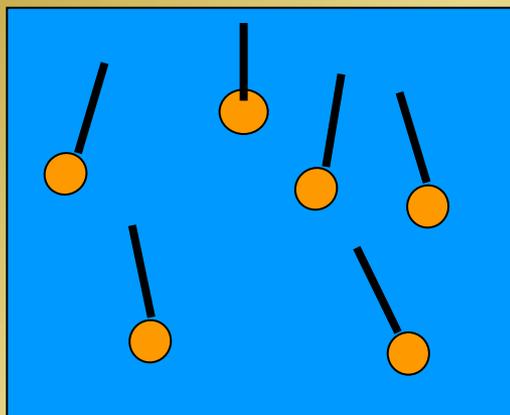


Гидрофобный хвост



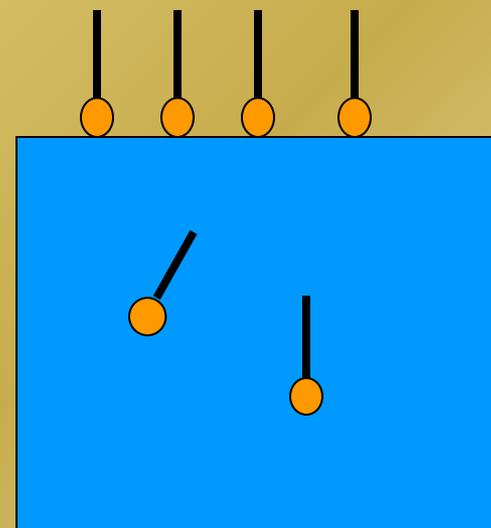
Гидрофильная
головка

вода
72,5



Начальное
состояние

Равновесное
состояние



Основные термины

- **Адсорбция** – самопроизвольный процесс накопления вещества на поверхности раздела фаз.
- **Адсорбент** – вещество, на котором происходит адсорбция.
- Вещество, молекулы которого могут адсорбироваться, называется **адсорбтивом**, а уже адсорбированные молекулы – **адсорбатом**.
- **Абсорбция** – процесс поглощения одного вещества всем объемом другого, а не только его поверхностью.
- **Сорбция** – любой процесс поглощения вещества (как адсорбция, так и абсорбция).

Адсорбция

□ Процесс самопроизвольный

$$\Delta G < 0 \quad \Delta S < 0 \quad \Delta H < 0$$

□ Процесс избирательный

□ $E_{\text{активации}}$ мала, $V_{\text{адсорбции}}$ высокая

Первые исследования в области адсорбции – **Т.Е. Ловиц** (1757-1804)

Предложил использовать уголь для очистки спирта от сивушных масел и для дезодорации воздуха.

Поверхность раздела таблетки активированного угля равна 125 м^2

Адсорбция в медицинской практике

**Физиотерапевтические процедуры –
ванны, аппликации, обертывания**

**Энтеросорбция – удаление
ядовитых веществ и газов
из желудочно-кишечного тракта**

**Гемосорбция – удаление
ядовитых веществ из кровяного русла**

**Мази, эмульсии, присыпки
при лечении кожных заболеваний**

Расчет адсорбции

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_p)V}{B} \frac{\text{моль}}{\text{см}^2} \quad \Gamma = \frac{(C_0 - C_p)V}{m} \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$$

Г (гамма) - адсорбция,

C₀ – начальная концентрация адсорбтива, моль/л;

C_p – равновесная концентрация адсорбтива, моль/л;

V – объем раствора, л или м³.

B – площадь адсорбента, см² или м²

m – масса адсорбента, г или кг

□ Уравнения адсорбции

$\Gamma = f(\text{природа адсорбента/адсорбтива, } C(P), T)$

□ Уравнение Гиббса
(универсальное)

Изотермы ($T = \text{const}$) адсорбции для твердых адсорбентов

□ Уравнение
Лэнгмюра

□ Уравнение
Фрейндлиха

Уравнение Гиббса

$$\Gamma = -\frac{C_p}{RT} \frac{d\sigma}{dC} \approx -\frac{C_p}{RT} \frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$$

1. $\Delta C > 0$; $\Delta\sigma >$

$\Gamma < 0$ (отрицательная адсорбция)

$C_{\text{адсорбтива на поверхности}} < C_{\text{адсорбтива в объеме}}$

2. $\Delta C > 0$; $\Delta\sigma <$

$\Gamma > 0$ (положительная адсорбция)

$C_{\text{адсорбтива на поверхности}} > C_{\text{адсорбтива в объеме}}$

Вещества, вызывающие отрицательную адсорбцию, называются
поверхностно-инактивными веществами (ПИАВ)

Для воды:

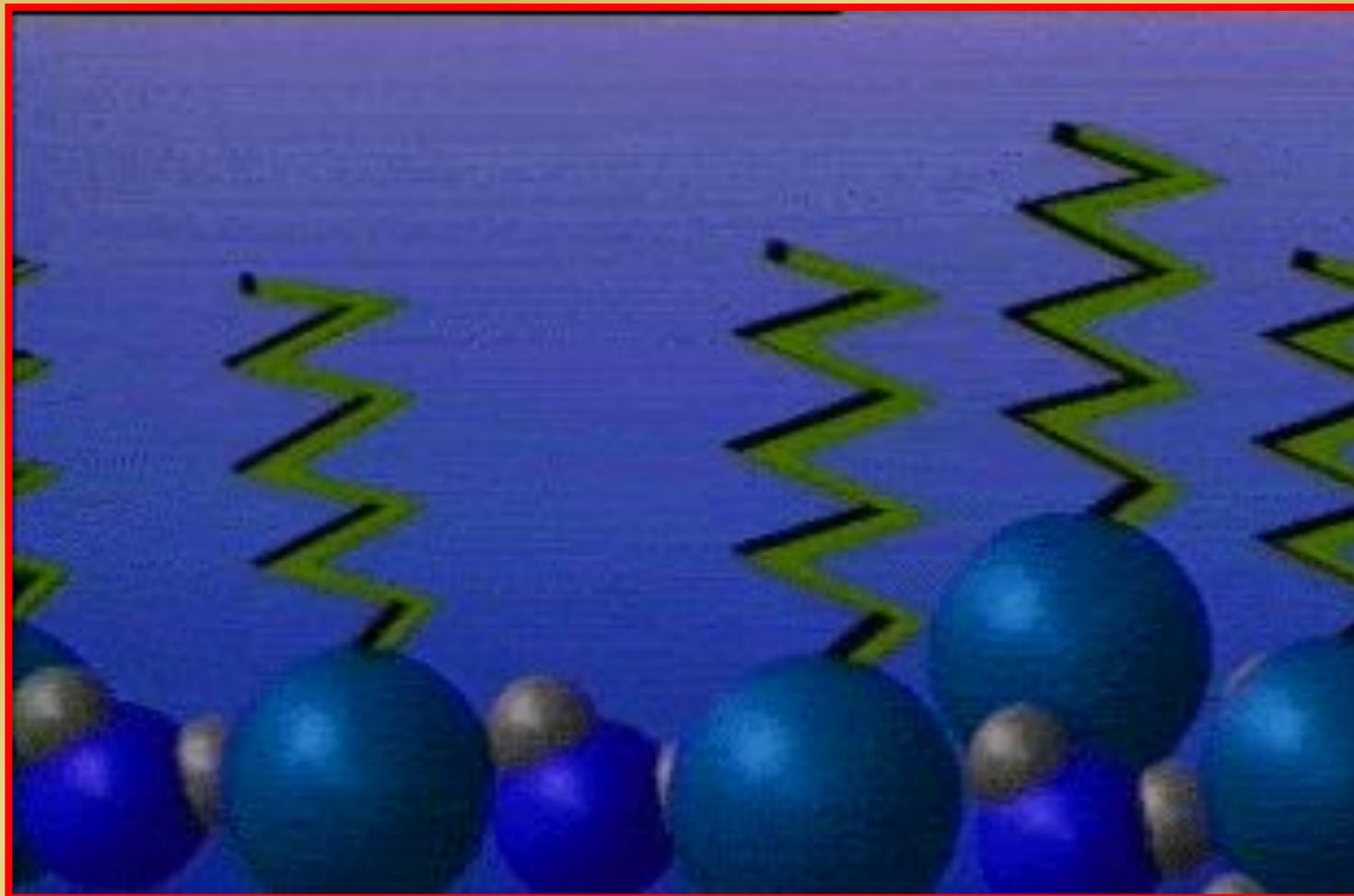
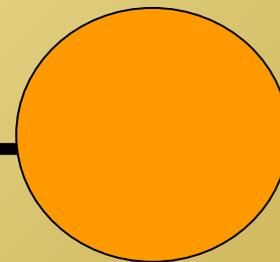
**неорганические соединения:
кислоты, основания, соли.**

Вещества, вызывающие положительную адсорбцию, называются
поверхностно-активными веществами (ПАВ)

ПАВ

Полярные
органические молекулы

$C_{10} - C_{18}$

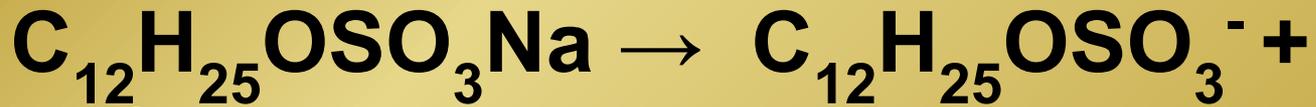


ПАВ

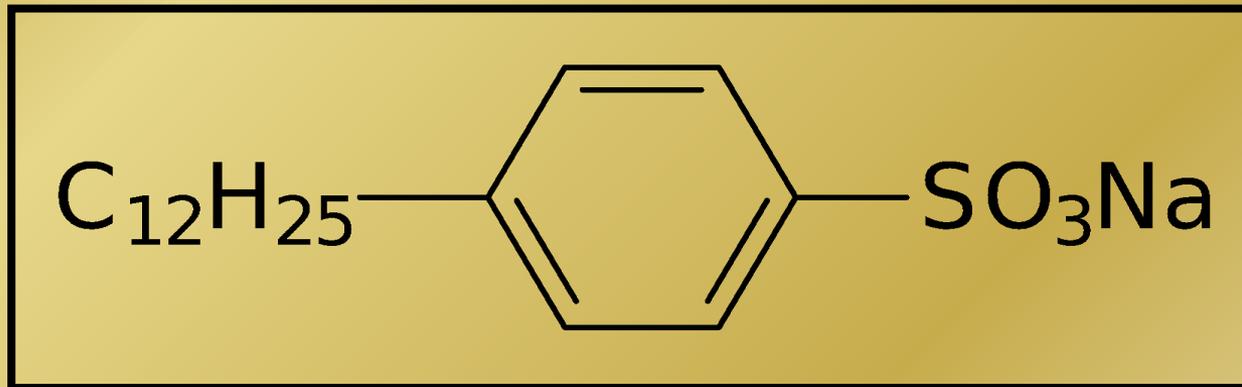
Анионактивные ПАВ



Алкилсульфаты

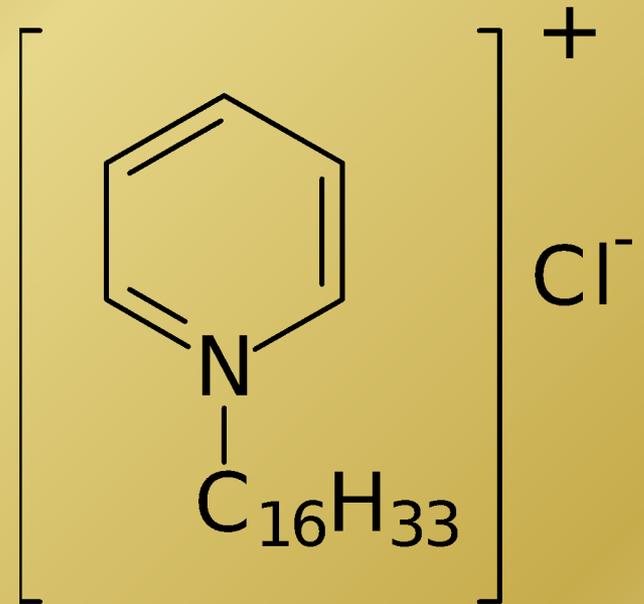
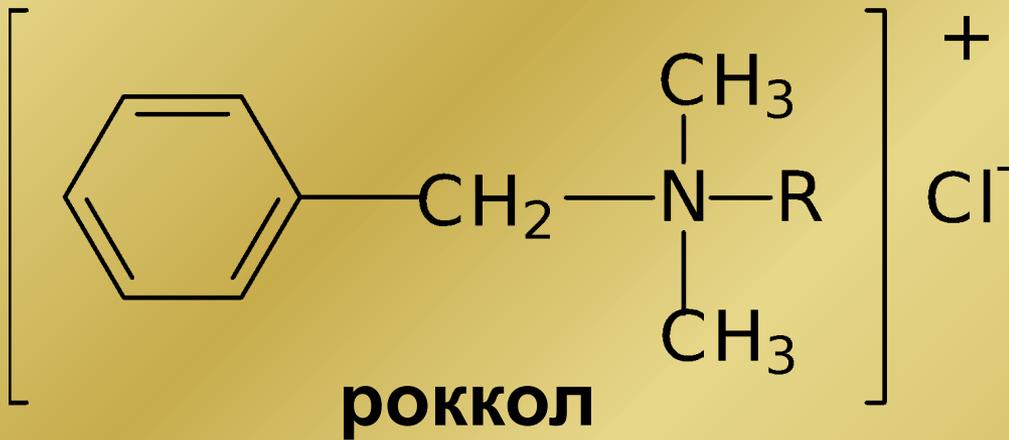


Алкиларилсульфонаты



Катионактивные ПАВ

Соли аммония и пиридиния



Неионногенные мыла



ПАВ

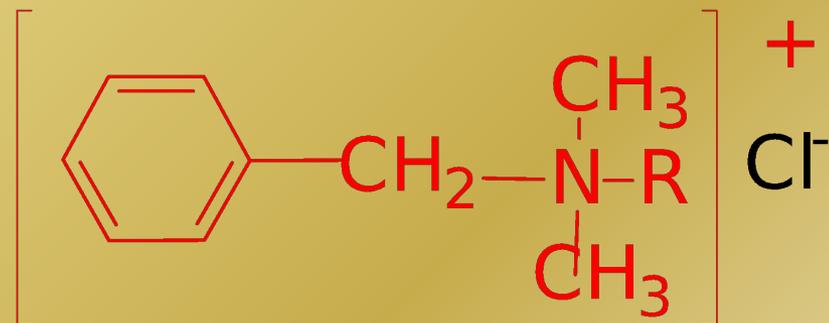
Анионактивные ПАВ



Катионактивные ПАВ

Соли аммония и пиридиния

роккол



Неионногенные мыла

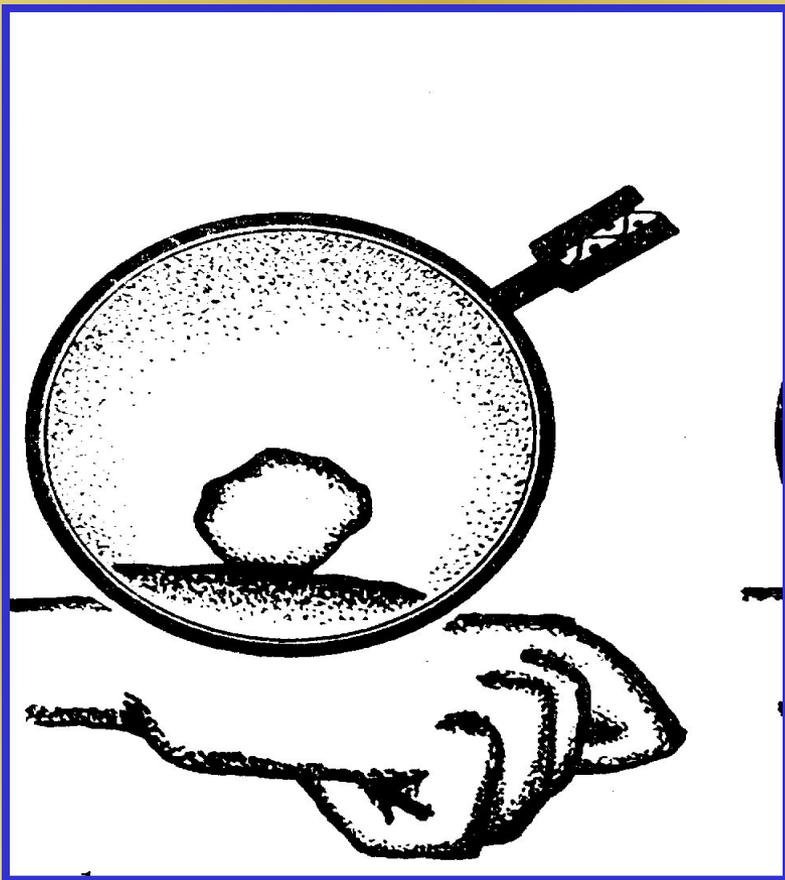


Применение ПАВ в медицине

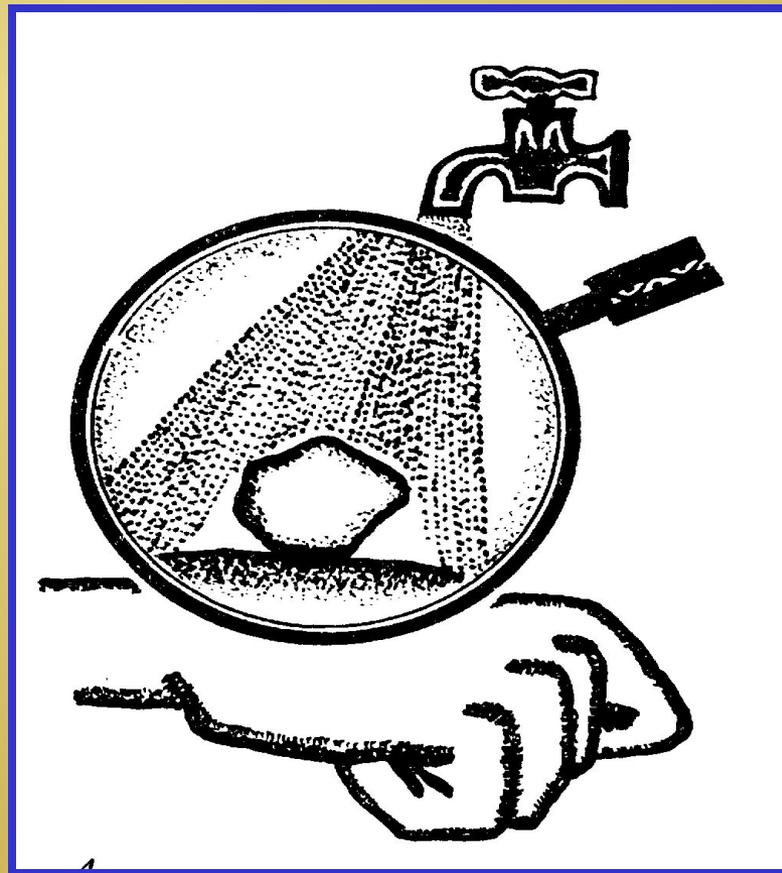
- Моющие средства;
- бактерицидные препараты (катионактивные ПАВ);
- эмульгаторы при стабилизации эмульсий для внутривенного применения;
- стабилизаторы лекарственных суспензий;
- смачиватели для улучшения растекания лекарственных форм;
- дегазирующие средства.

Моющее действие ПАВ

Грязь попала на руку.
Ее удерживает на коже
сила адсорбции.

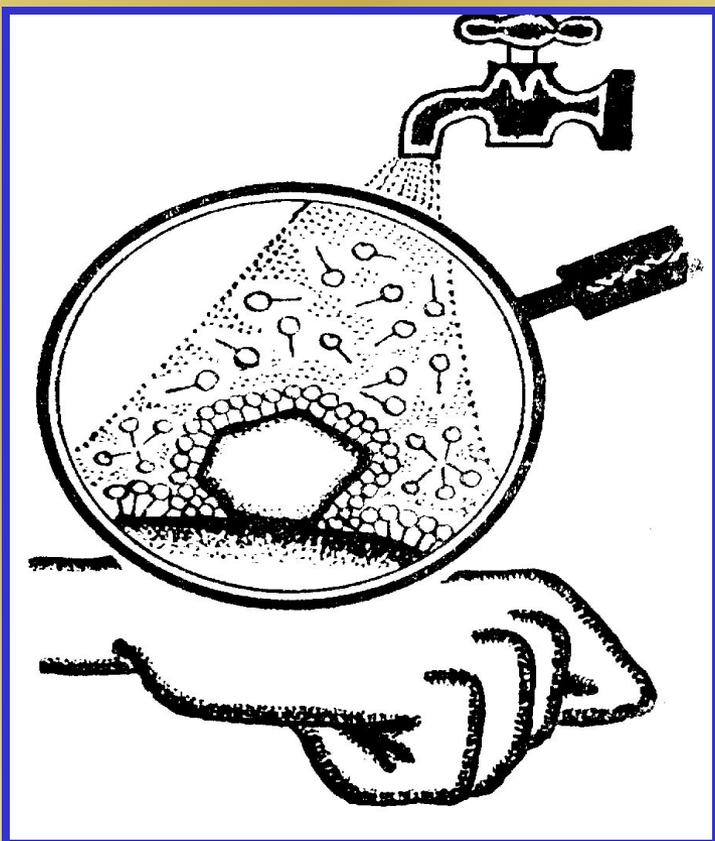


Струей воды грязь не
отмыть – она плохо
смачивается водой.

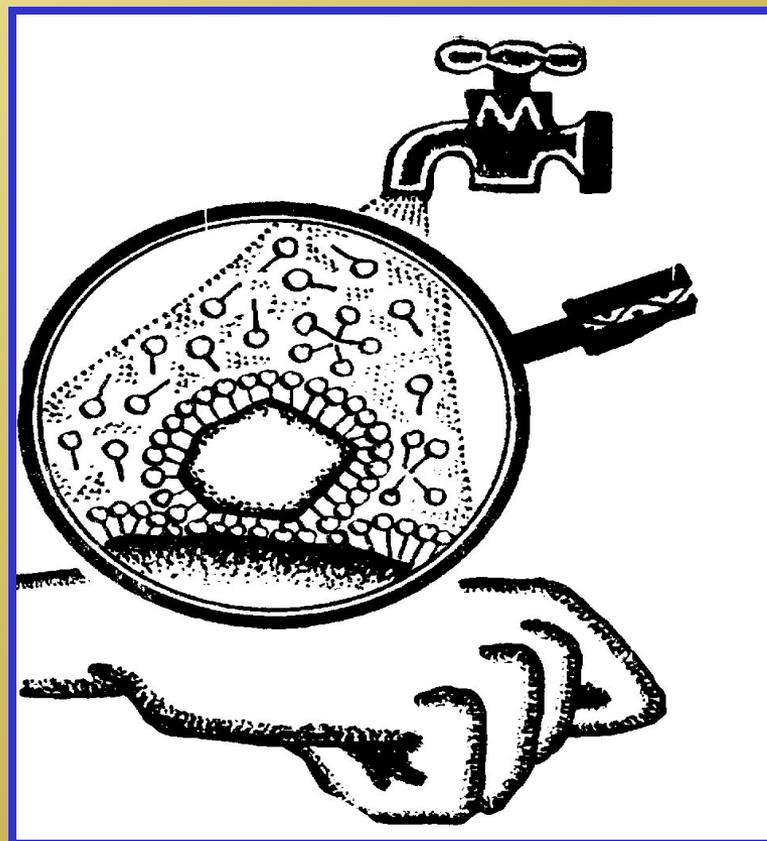


Моющее действие ПАВ

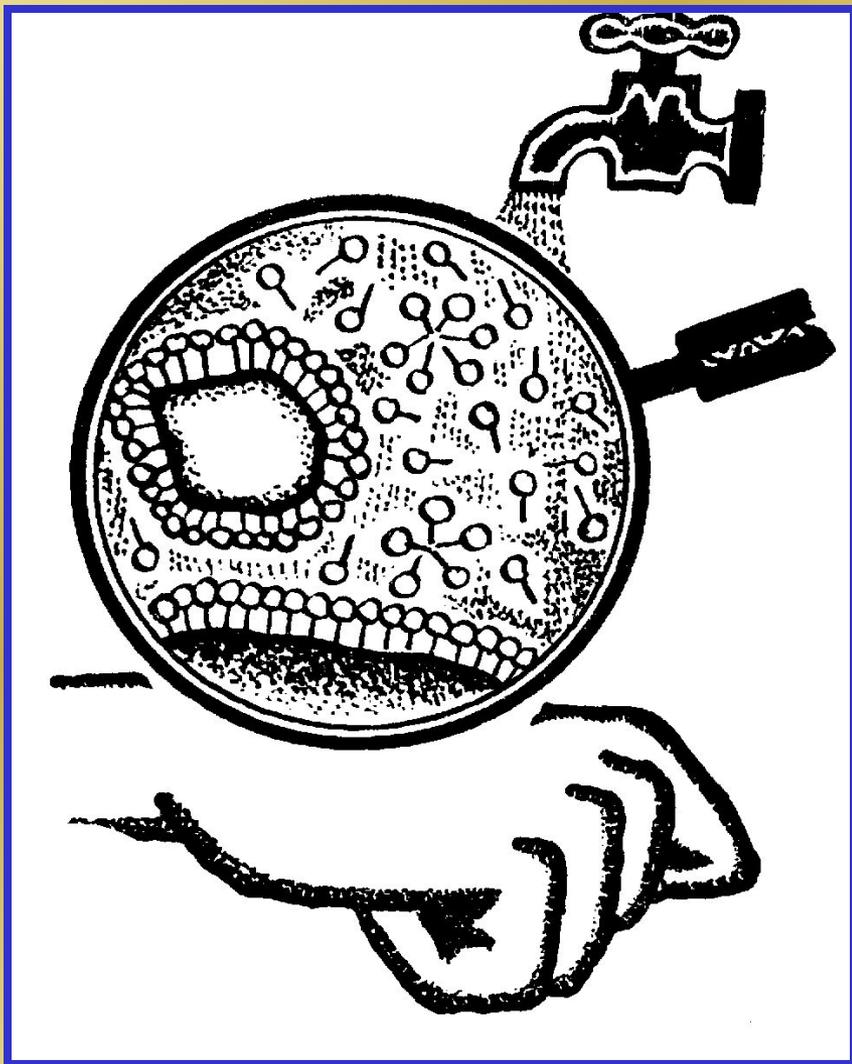
Молекулы мыла
связываются с
поверхностью руки и
грязью.



Раствор мыла
смачивает частицу.



Моющее действие ПАВ



Частица грязи отрывается от кожи и уносится струей воды, а мыло, адсорбирующееся на поверхности руки легко смывается водой.

Уравнение Лэнгмюра

Нобелевская премия за работы по теории
поверхностных явлений (1932)

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{K + C} \quad K = \frac{K_{дес}}{K_{адс}}$$

Γ_{∞} - предельная адсорбция

Γ_{∞} , K - константы для пары адсорбент-адсорбтив.

$K_{дес}$, $K_{адс}$ - константы скорости процессов адсорбции
и десорбции

Основные положения

1. Адсорбция происходит лишь на активных центрах поверхности.



2. Адсорбция мономолекулярна

Основные положения

3. Процесс адсорбции равновесен.

$$V_{\text{адс}} = V_{\text{дес}}$$

- Γ_{∞} (предельная адсорбция)
- Γ (адсорбция)
- $\Gamma_{\infty} - \Gamma$
- Общее число активных центров
- занятые активные центры
- свободные активные центры

Вывод уравнения Ленгмюра

$$V_{\text{адс}} = K_{\text{адс}} C (\Gamma_{\infty} - \Gamma) \quad V_{\text{дес}} = K_{\text{дес}} \Gamma$$

$$V_{\text{адс}} = V_{\text{дес}}$$

$$K_{\text{адс}} C (\Gamma_{\infty} - \Gamma) = K_{\text{дес}} \Gamma$$

$$K_{\text{адс}} C \Gamma_{\infty} - K_{\text{адс}} C \Gamma = K_{\text{дес}} \Gamma$$

$$\Gamma (K_{\text{дес}} + K_{\text{адс}} C) = K_{\text{адс}} C \Gamma_{\infty}$$

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K_{\text{адс}} C}{K_{\text{дес}} + K_{\text{адс}} C}$$

Делим на $K_{\text{адс}}$

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{K + C}$$

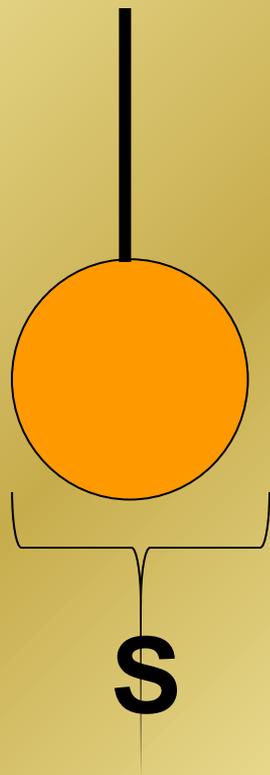
Изотерма адсорбции



- I – область малых концентраций,
- II – средние концентрации,
- III – высокие концентрации.

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{K + C}$$

Расчет площади полярной «головки» молекулы ПАВ



$$S = \frac{1}{N_a \Gamma_\infty}$$

Для RCOOH $S = 21 \times 10^{-16} \text{ см}^2$

Уравнение Фрейндлиха

$$\Gamma(x/m) = aC^n$$

Описывает процесс адсорбции на твердой поверхности

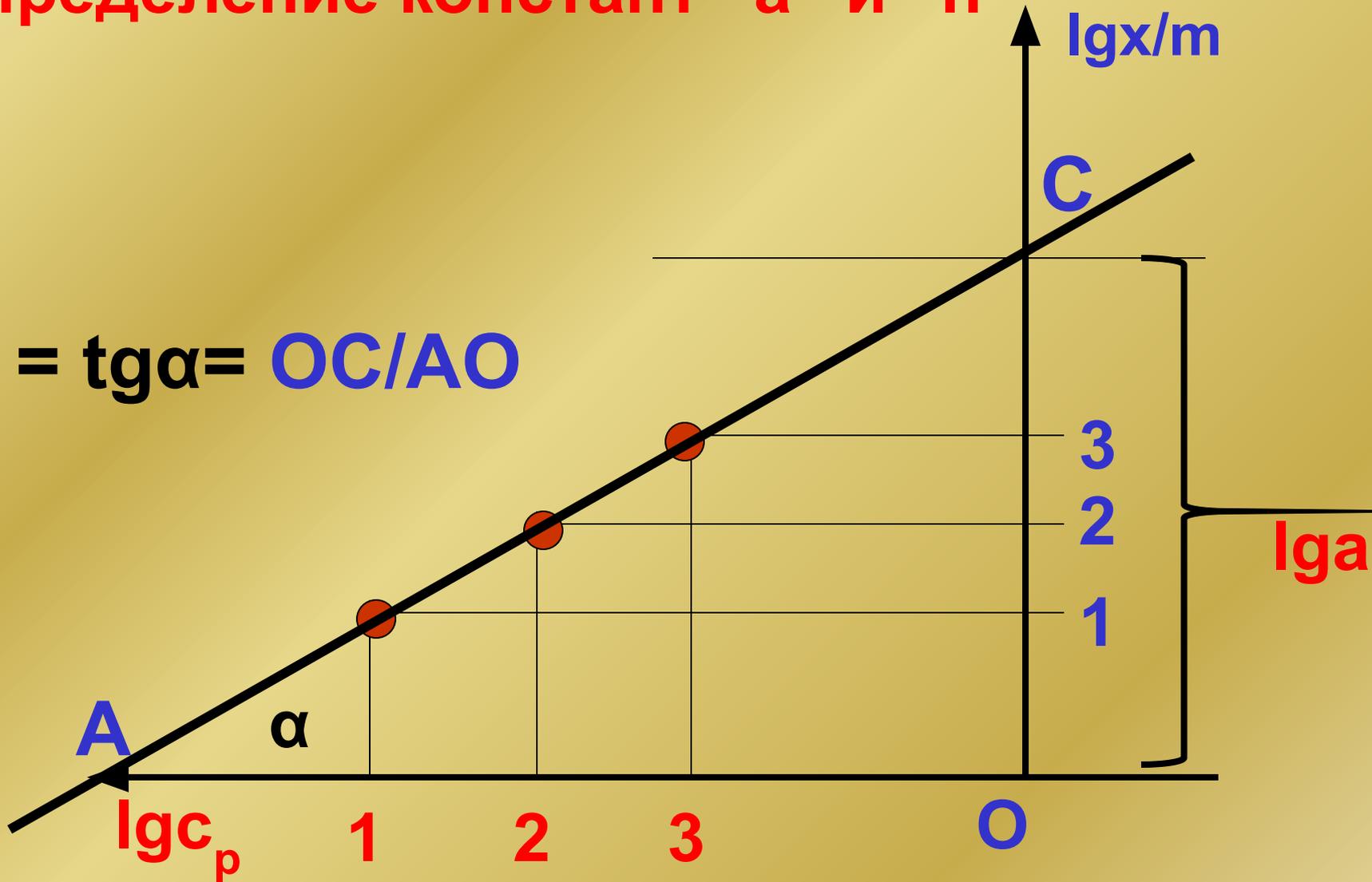
a, n – постоянные величины для данной пары адсорбент-адсорбтив

$$\lg \frac{x}{m} = \lg a + n \lg c$$

y = a + bx

Определение констант “а” и “n”

$$n = \operatorname{tg} \alpha = OC/AO$$



Константы “а” и “п”

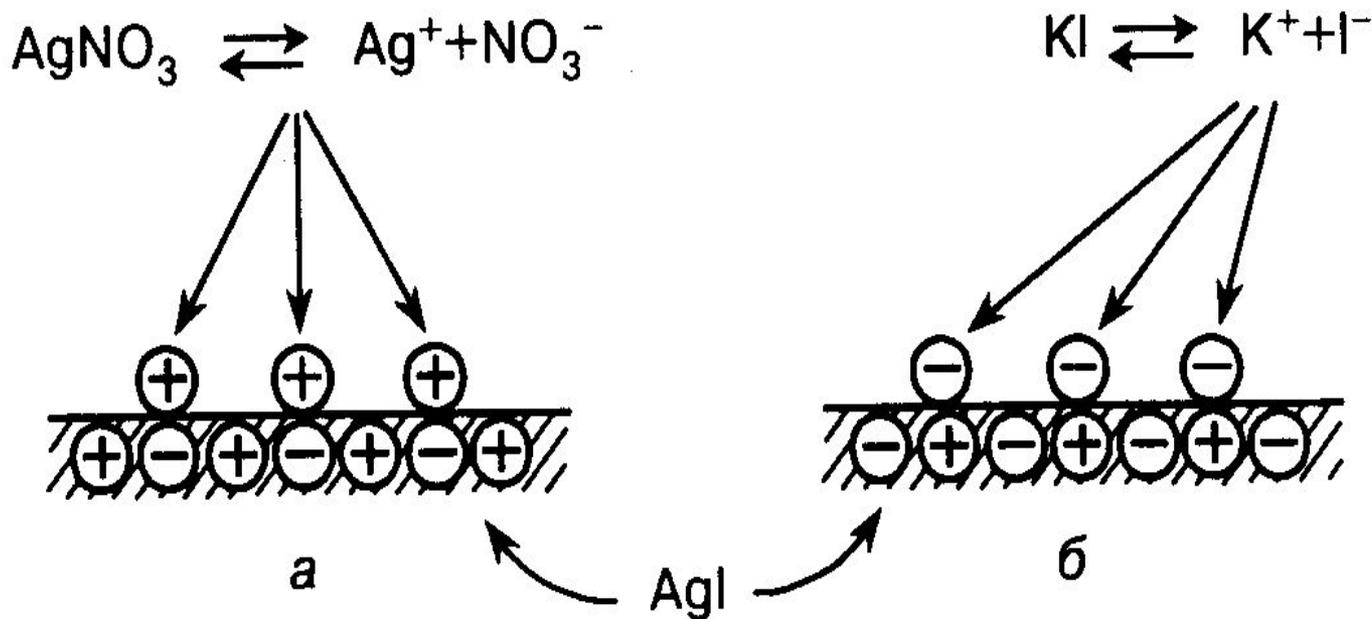
(адсорбент - активированный уголь)

Адсорбтив	а	п
Уксусная кислота	2,99	0,52
Ацетон	5,12	0,52
Бром	23,12	0,34

Избирательность адсорбции

Правило Панета-Фаянса

При адсорбции ионов на кристаллических поверхностях адсорбируются те ионы, которые способны достраивать кристаллическую решетку твердого тела, находятся в избытке и дают труднорастворимые соединения.



Избирательность адсорбции

Многовалентные ионы адсорбируются сильнее одновалентных

Способность к адсорбции одинаково заряженных ионов определяется их местом в лиотропных рядах

Фрагменты лиотропных рядов катионов и анионов:



Биологическое значение избирательной адсорбции

Избирательная адсорбция токсинов тканями и клетками

Токсины возбудителей столбняка поражают клетки центральной нервной системы, дизентерии – вегетативной

Яды обладают высокой адсорбируемостью на активных центрах ферментов

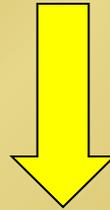
Высокая избирательность иммунных белков (антител)

Окрашивание белков

Щелочные белки клеточных ядер, заряженные в нейтральной среде положительно, окрашиваются кислыми (отрицательно заряженными) красителями, кислые белки протоплазмы – основными (положительно заряженными).

Обменная адсорбция

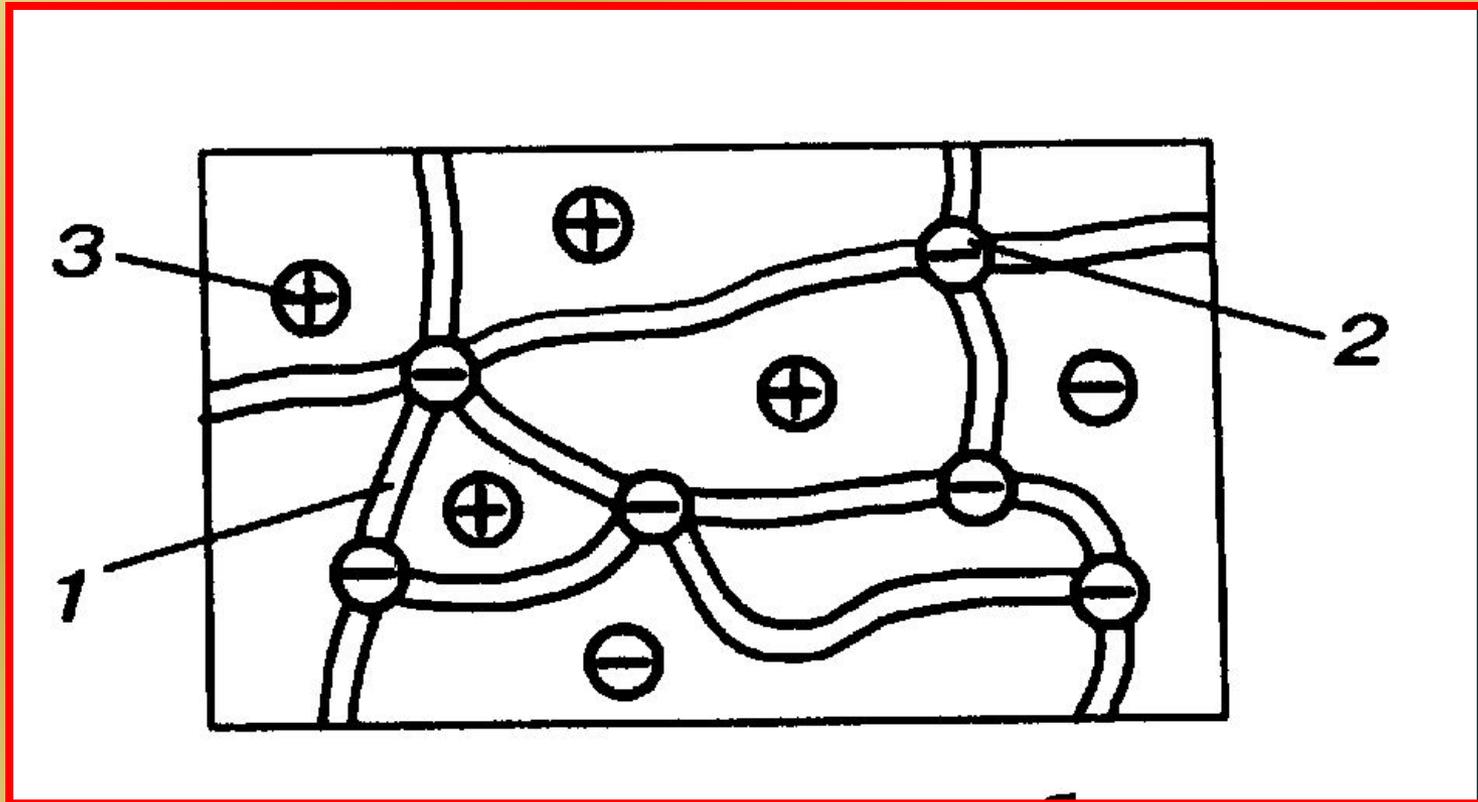
Явление замещения на адсорбенте одного вещества другим, находящимся во внешней среде.



Ионообменная адсорбция

Некоторые адсорбенты (**иониты**) обладают химическими группами, способными в результате диссоциации замещать свои ионы на одноименно заряженные ионы, содержащиеся в растворе.

Иониты



1 – каркас

2 – фиксированный ион

3 – подвижный ион, способный к ионному обмену

Иониты

- Катиониты



Z^{-x} (каркас, с закрепленным анионом)

Kat^{+y} (катионы, способные к ионообмену)

- Аниониты



Z^{+x} (каркас, с закрепленным катионом)

An^{-y} (анионы, способные к ионообмену)

Иониты

Природные:

Алюмосиликаты (цеолиты, гидрослюда и др.)
Древесина, торф, целлюлоза,
сульфированные угли

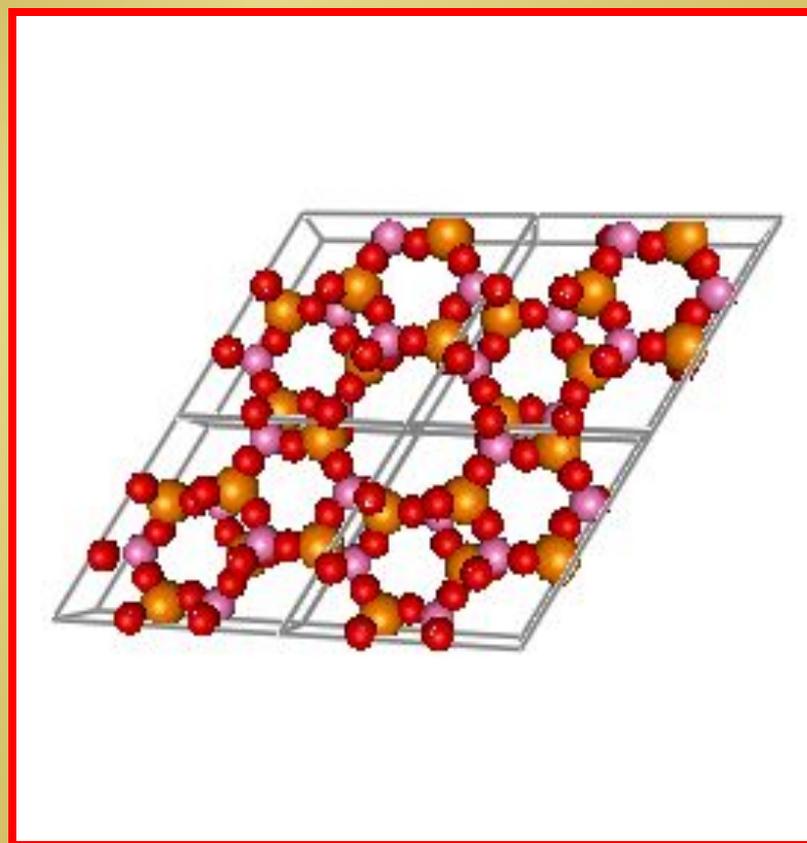
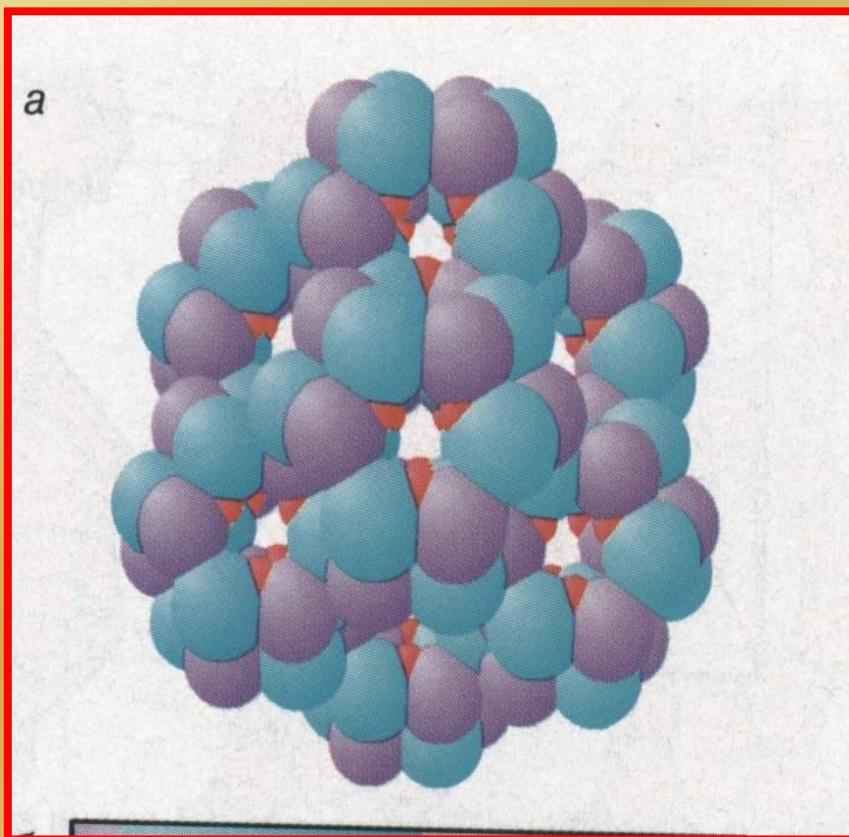
Синтетические:

Алюмосиликаты (пермутиты)
Органические ионообменные смолы

ZSO_3H , $ZCOOH$, $ZPO(OH)_2$ (катиониты)

ZNH_2 , $ZN(CH_3)_2$, $Z=NH$ (аниониты)

Цеолиты



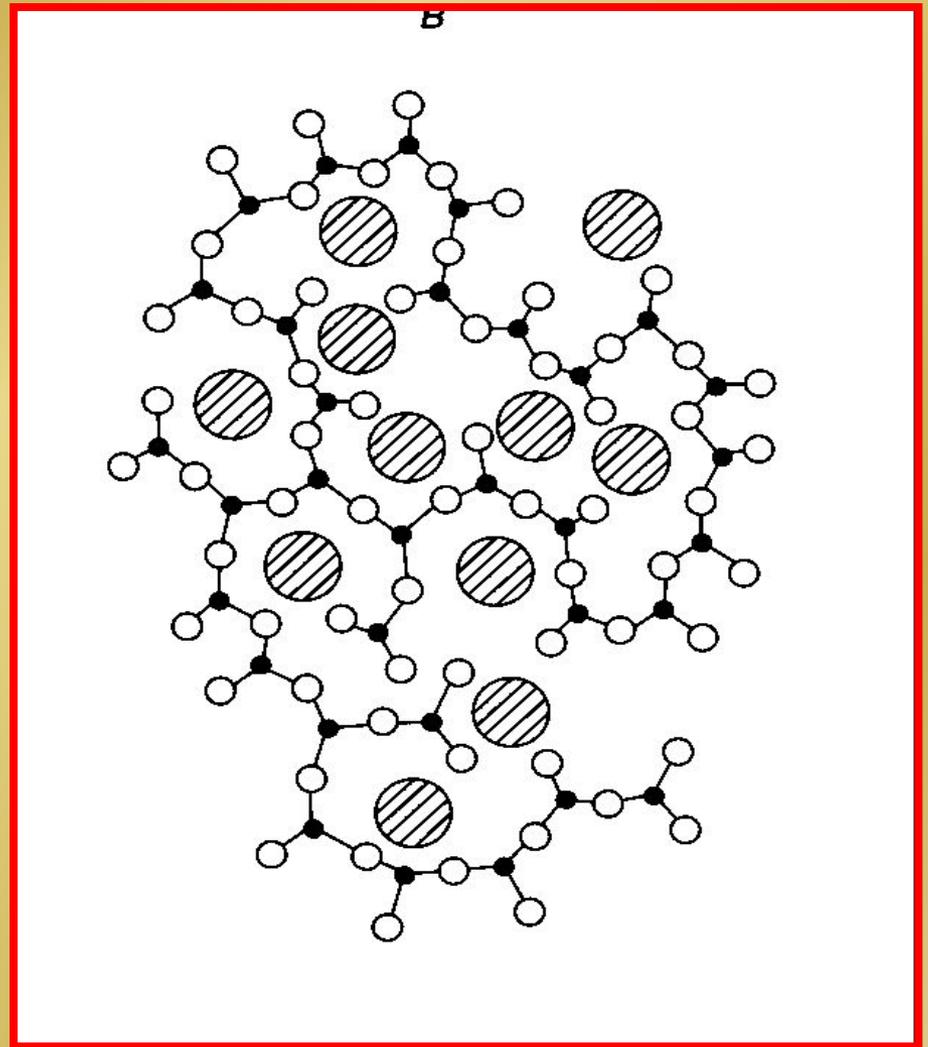
Атомы кислорода обозначены голубым, кремния или алюминия – сиреневым, натрия – красным цветом.

Натриево-силикатное стекло

Атом кремния ●

Атом кислорода ○

Атом натрия ○



Применение ионитов

Опреснение воды



кислая регенерация



щелочная регенерация

Недостатки метода:

- требуется регенерация ионитов

Ионообменная адсорбция

