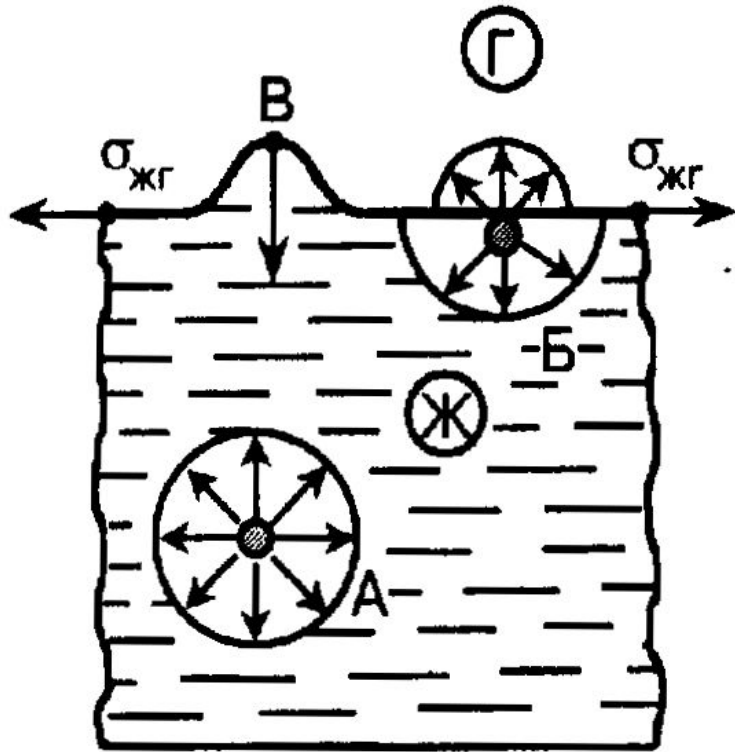


# Кафедра химии



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 ( $\sigma$ ).
- ✓ 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
<b>Вода</b>	<b>72,5</b>
Ртуть	480,3
Алмаз	11400 (расчет)

# СПЭ в биологии и медицине

- Полная альвеолярная поверхность легких при вдохе равна 70—80 м<sup>2</sup>, что примерно в 40 раз больше наружной поверхности тела.
- Суммарная поверхность эритроцитов, контактирующих со всеми альвеолами в течение 1 мин – 3750 м<sup>2</sup>.
- В печени суммарная площадь внутренней митохондриальной мембраны составляет 40м<sup>2</sup> 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 ( $\text{м}^2$ )

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

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

Адсорбция



Образование  
сферических капель

Укрупнение частиц  
(коагуляция)

Идеально гладкая жидкая  
поверхность.

# Демонстрационный опыт

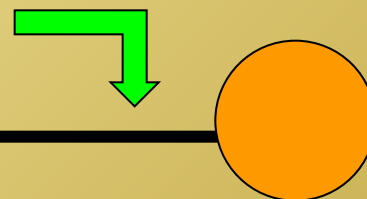
масляная кислота

26,5

$\sigma \times 10^3$  н/м

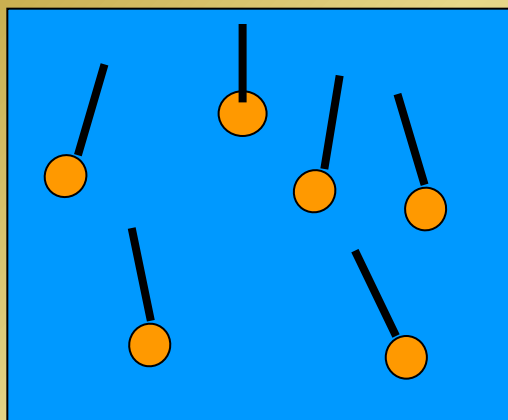


Гидрофобный хвост



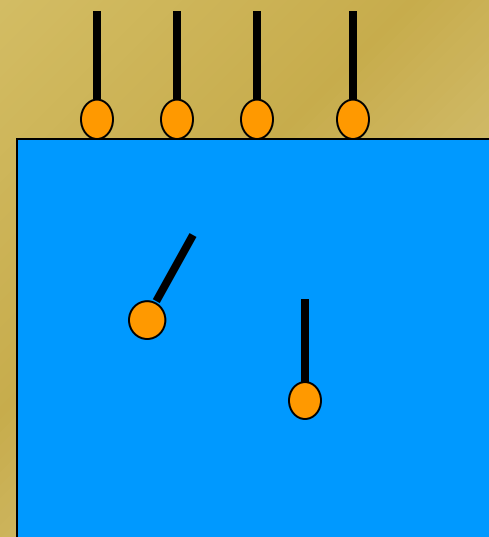
Гидрофильная  
головка

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  $125 \text{ м}^2$

# **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,

**C<sub>0</sub>** – начальная концентрация адсорбтива, моль/л;

**C<sub>p</sub>** – равновесная концентрация адсорбтива, моль/л;

**V** – объем раствора, л или м<sup>3</sup>.

**B** – площадь адсорбента, см<sup>2</sup> или м<sup>2</sup>

**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:**

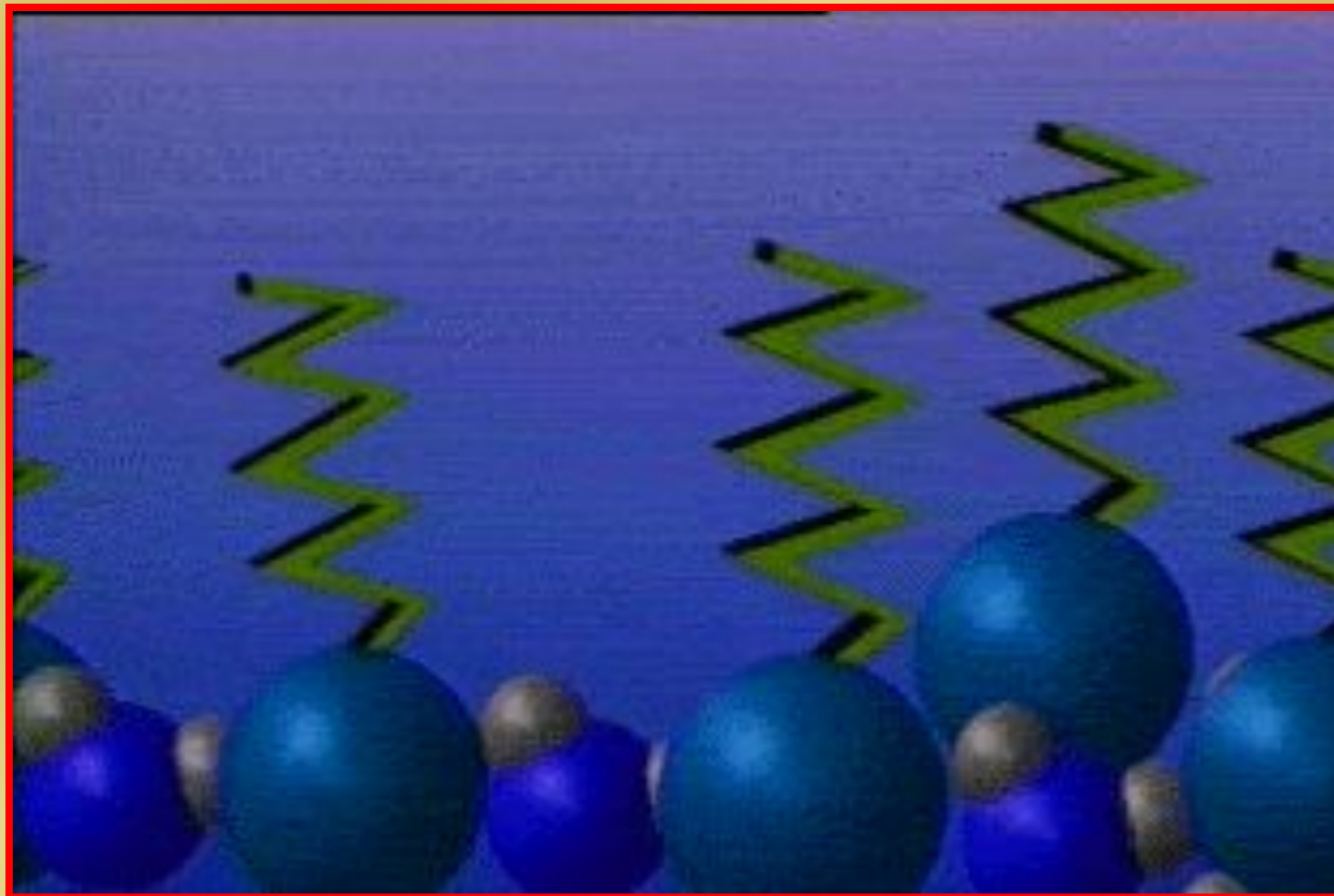
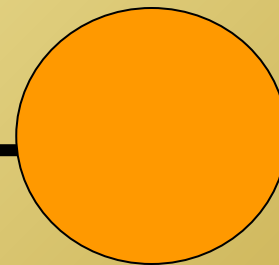
**неорганические соединения:  
кислоты, основания, соли.**

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

# ПАВ

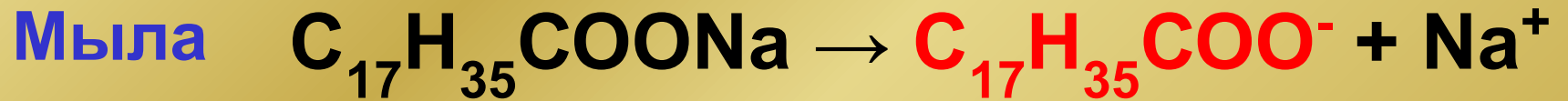
Полярные  
органические молекулы

$C_{10} - C_{18}$



# ПАВ

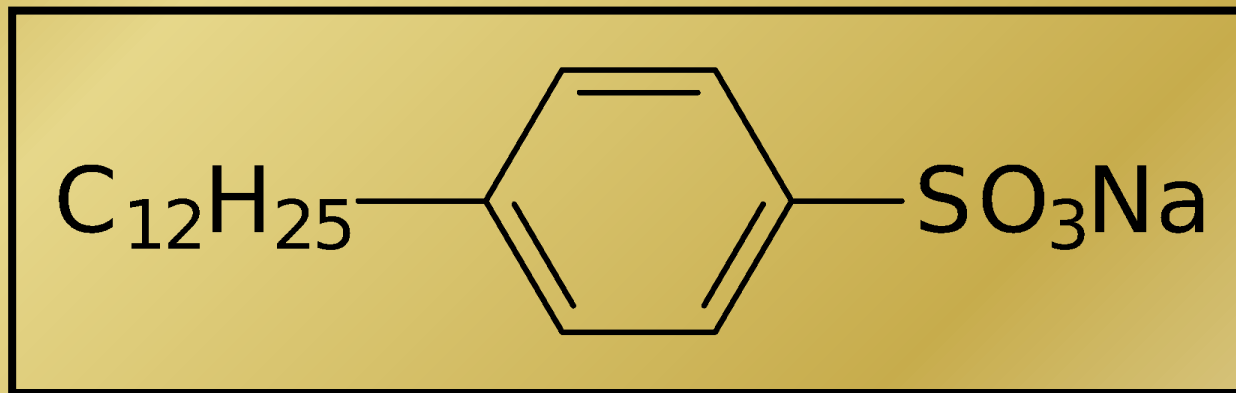
## Анионактивные ПАВ



## Алкилсульфаты



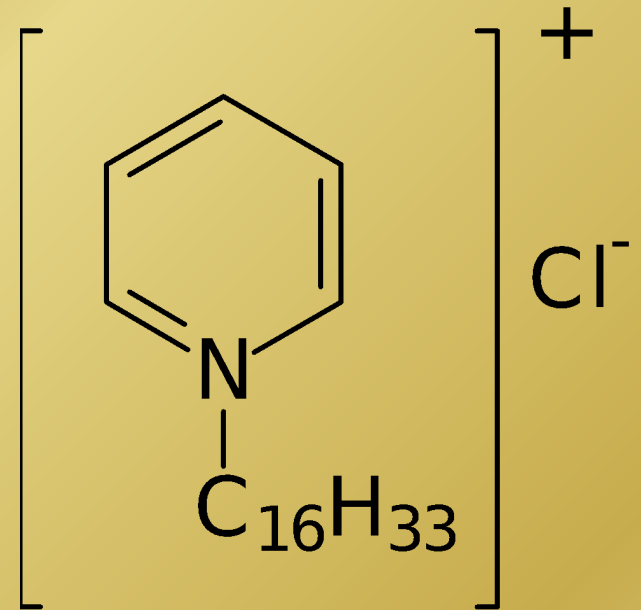
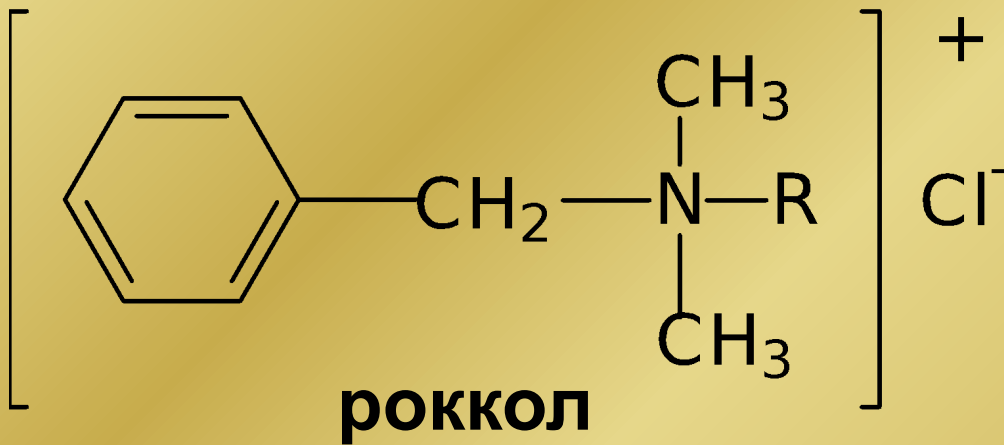
## Алкиларилсульфонаты





# Катионактивные ПАВ

## Соли аммония и пиридиния

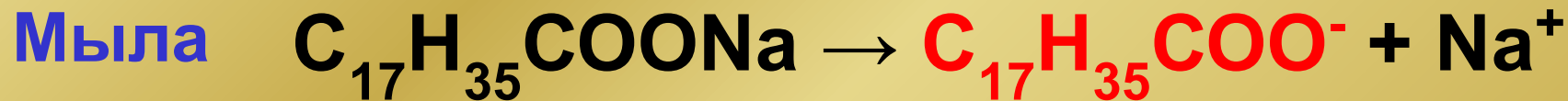


## Неионногенные мыла



# ПАВ

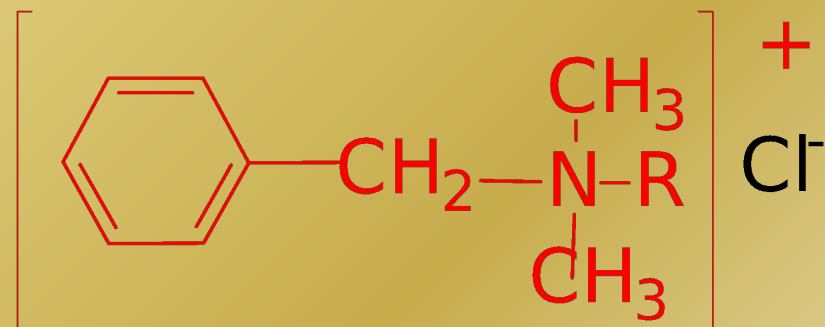
## Анионактивные ПАВ



## Катионактивные ПАВ

### Соли аммония и пиридиния

роккол



## Неионногенные мыла

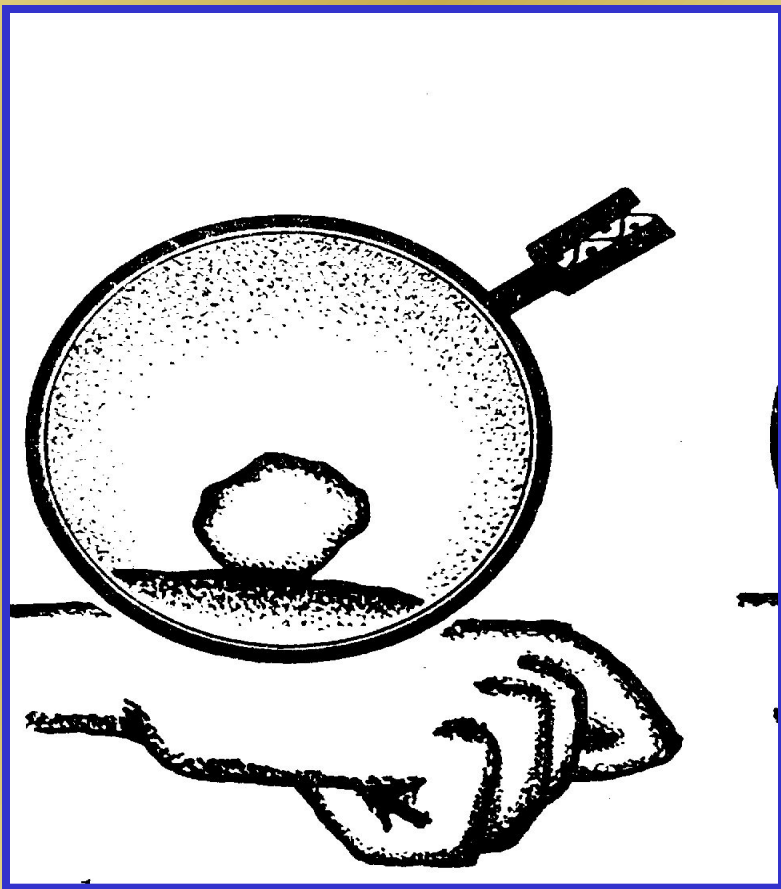


# Применение ПАВ в медицине

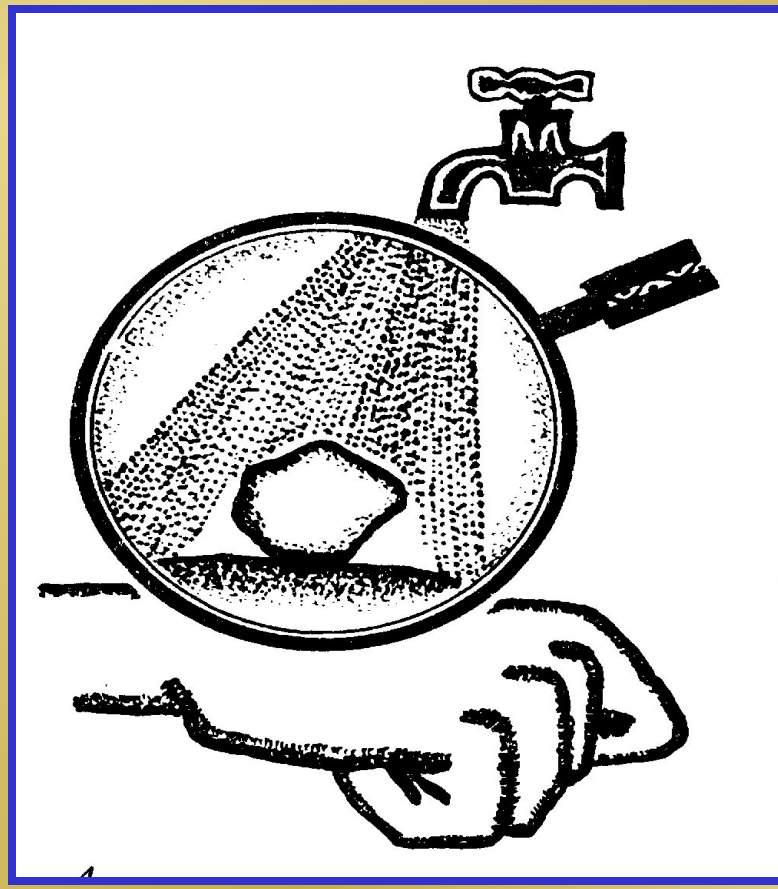
- Моющие средства;
- бактерицидные препараты (катионактивные ПАВ);
- эмульгаторы при стабилизации эмульсий для внутривенного применения;
- стабилизаторы лекарственных суспензий;
- смачиватели для улучшения растекания лекарственных форм;
- дегазирующие средства.

# Моющее действие ПАВ

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

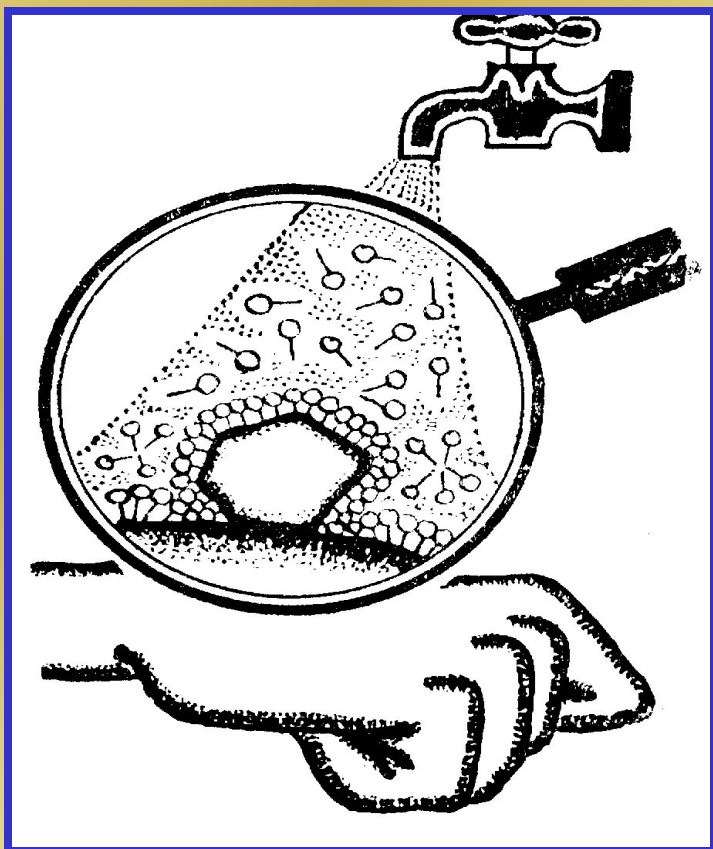


Струей воды грязь не  
отмыть – она плохо  
смачивается водой.

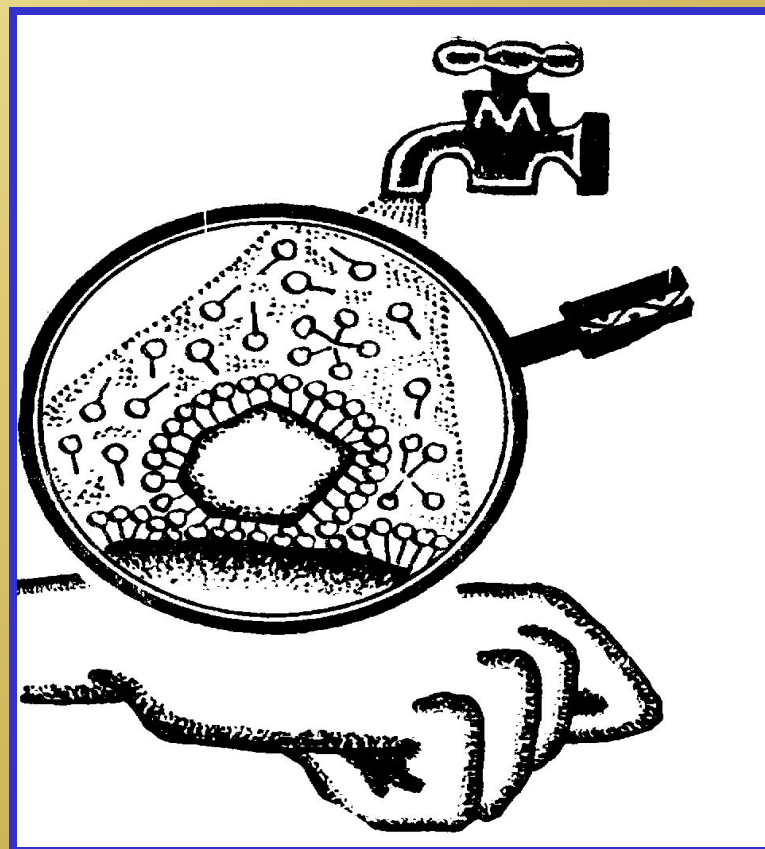


# Моющее действие ПАВ

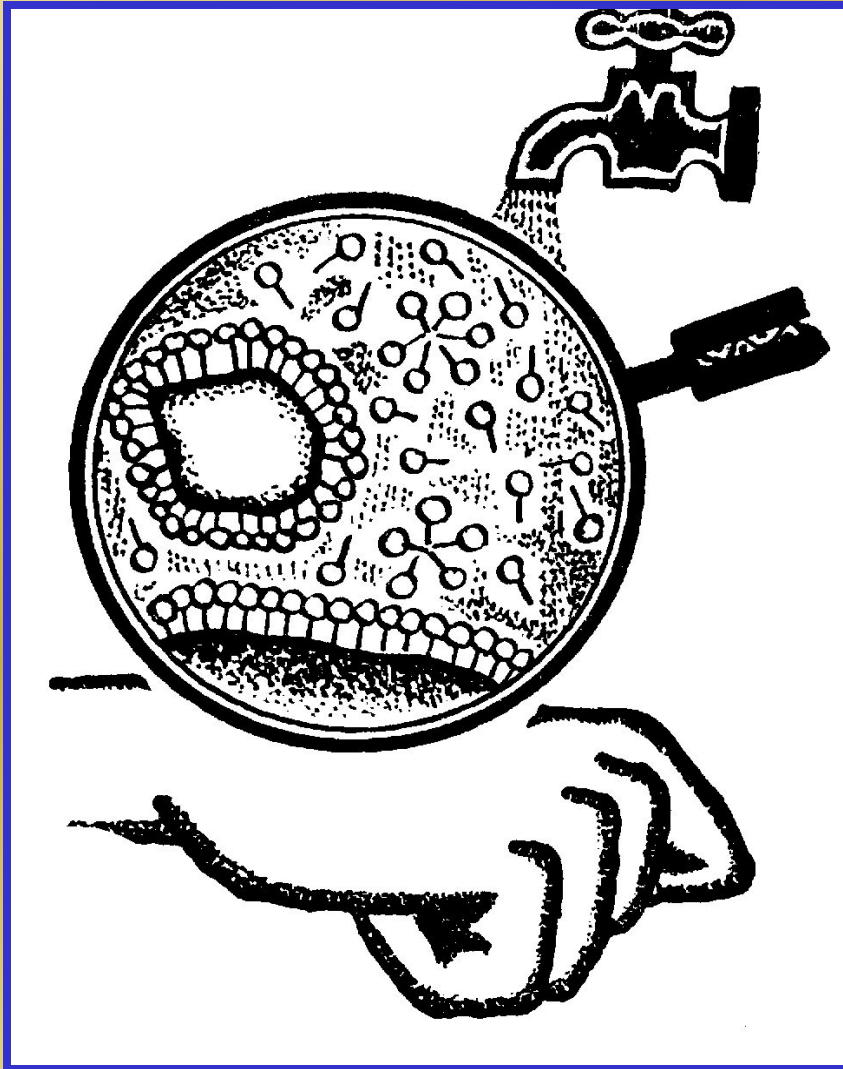
Молекулы мыла  
связываются с  
поверхностью руки и  
грязью.



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)

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

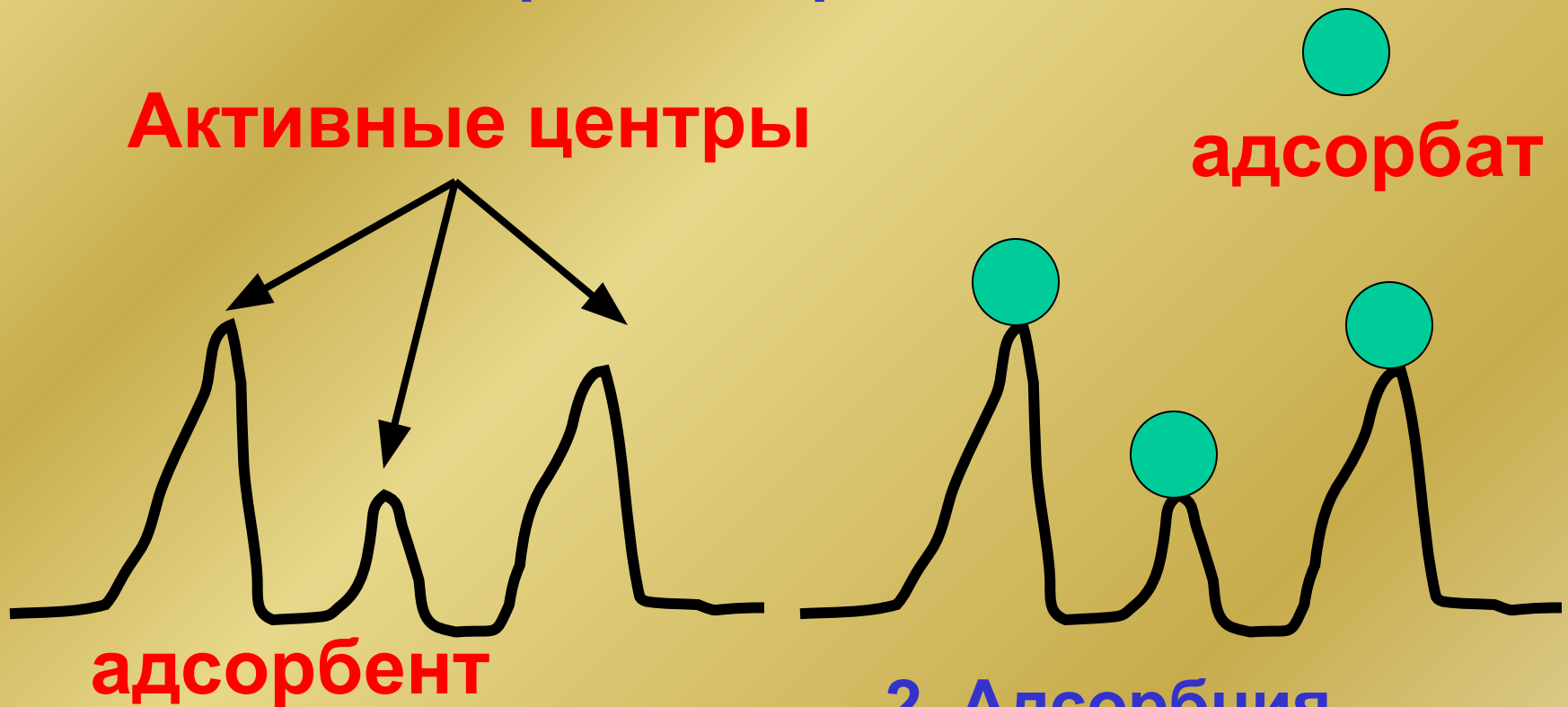
$\Gamma_{\infty}$  - предельная адсорбция

$\Gamma_{\infty}$ ,  $K$  - 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.

$$V_{\text{адс}} = V_{\text{дес}}$$

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

# Вывод уравнения Ленгмюра

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

$$V_{\text{адс}} = V_{\text{дес}}$$

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

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

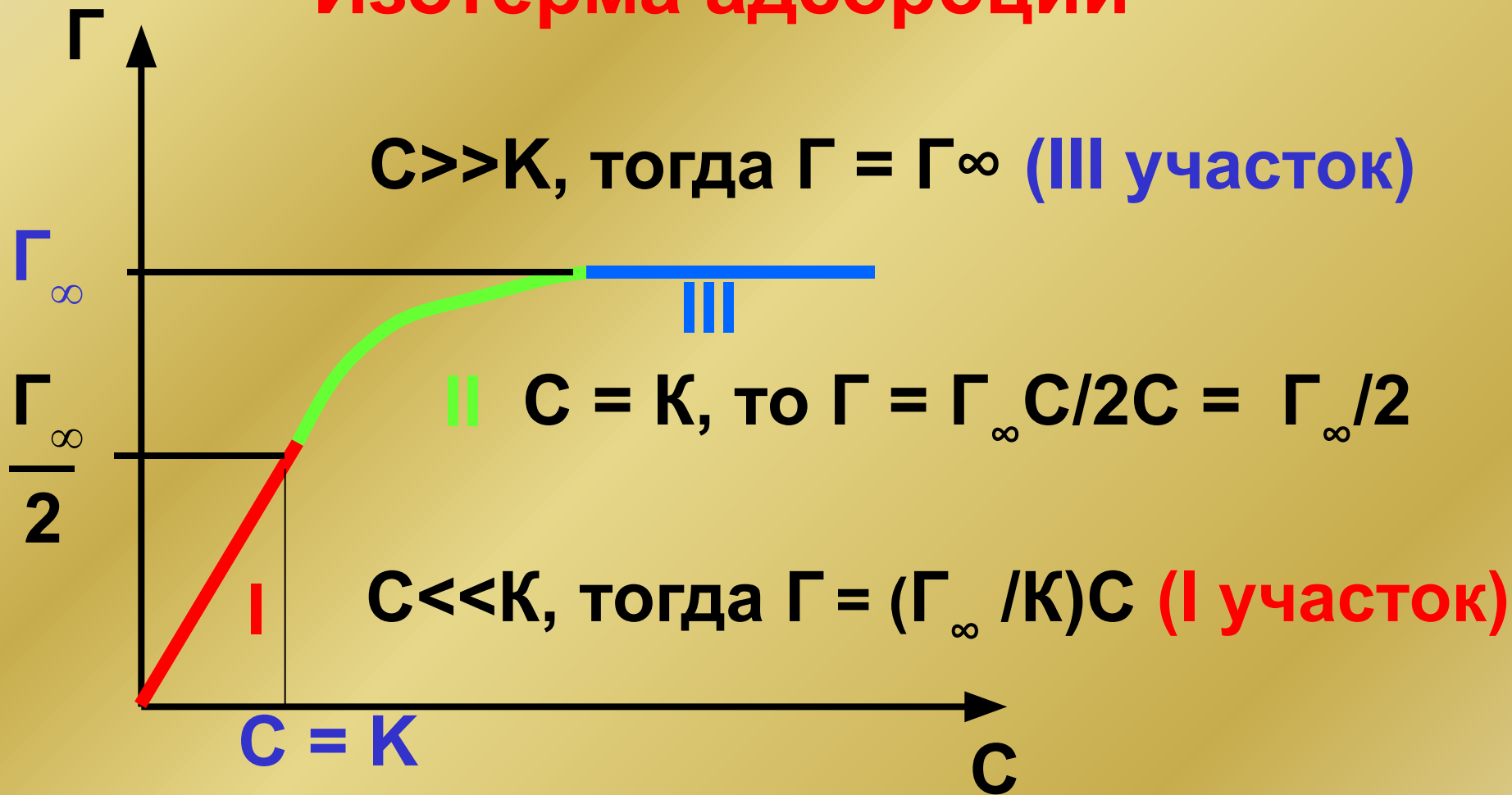
$$\Gamma(K_{\text{дес}} + K_{\text{адс}} C) = K_{\text{адс}} C \Gamma_{\infty}$$

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

Делим на  $K_{\text{адс}}$

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

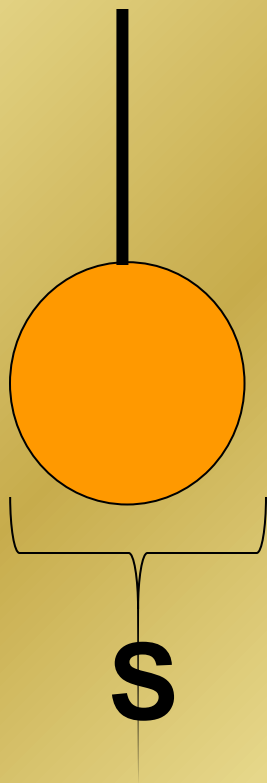
# Изотерма адсорбции



- 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

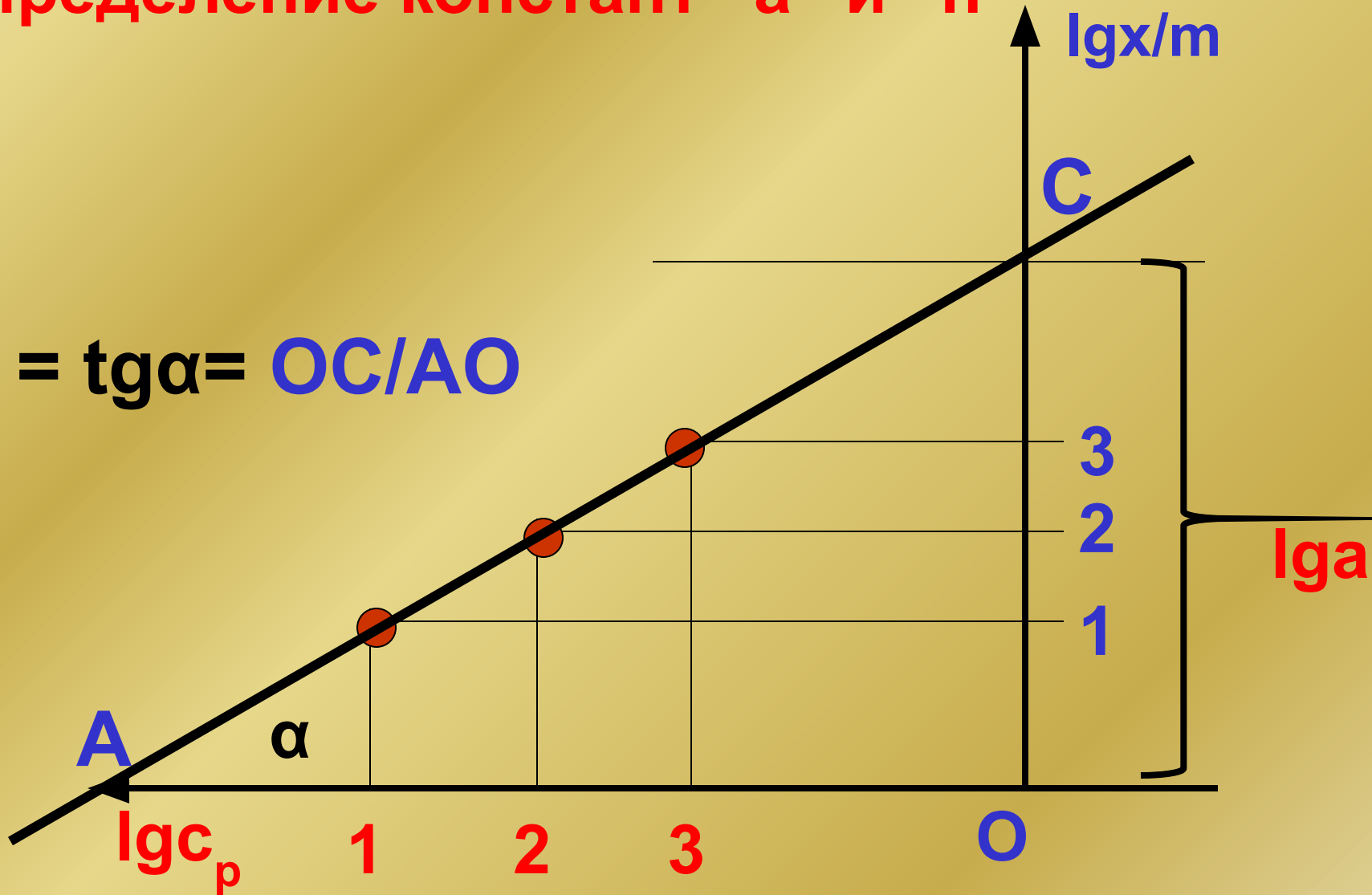
**a, n** – постоянные величины для данной пары адсорбент-адсорбтив

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

**y = a + bx**

# Определение констант “а” и “n”

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



# Константы “а” и “n”

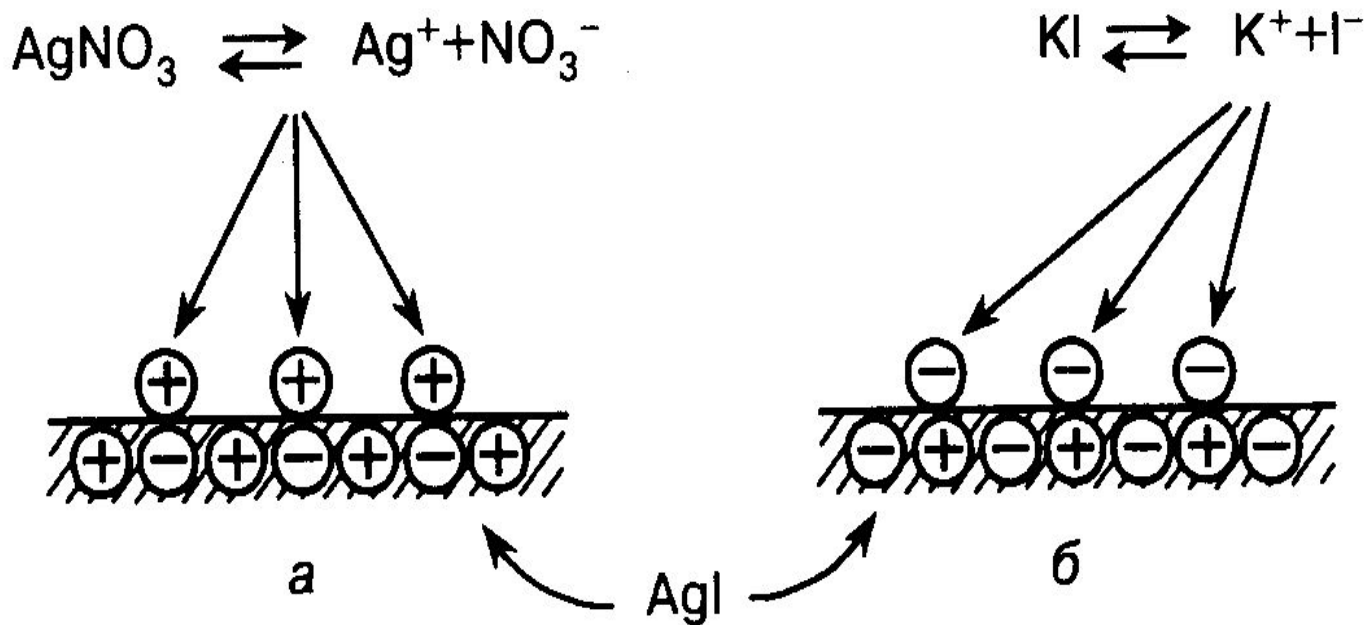
(адсорбент - активированный уголь)

<b>Адсорбтив</b>	<b>а</b>	<b>n</b>
<b>Уксусная кислота</b>	<b>2,99</b>	<b>0,52</b>
<b>Ацетон</b>	<b>5,12</b>	<b>0,52</b>
<b>Бром</b>	<b>23,12</b>	<b>0,34</b>

# 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

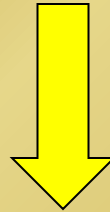
## Высокая избирательность иммунных белков (антител)

## Окрашивание белков

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

## Обменная адсорбция

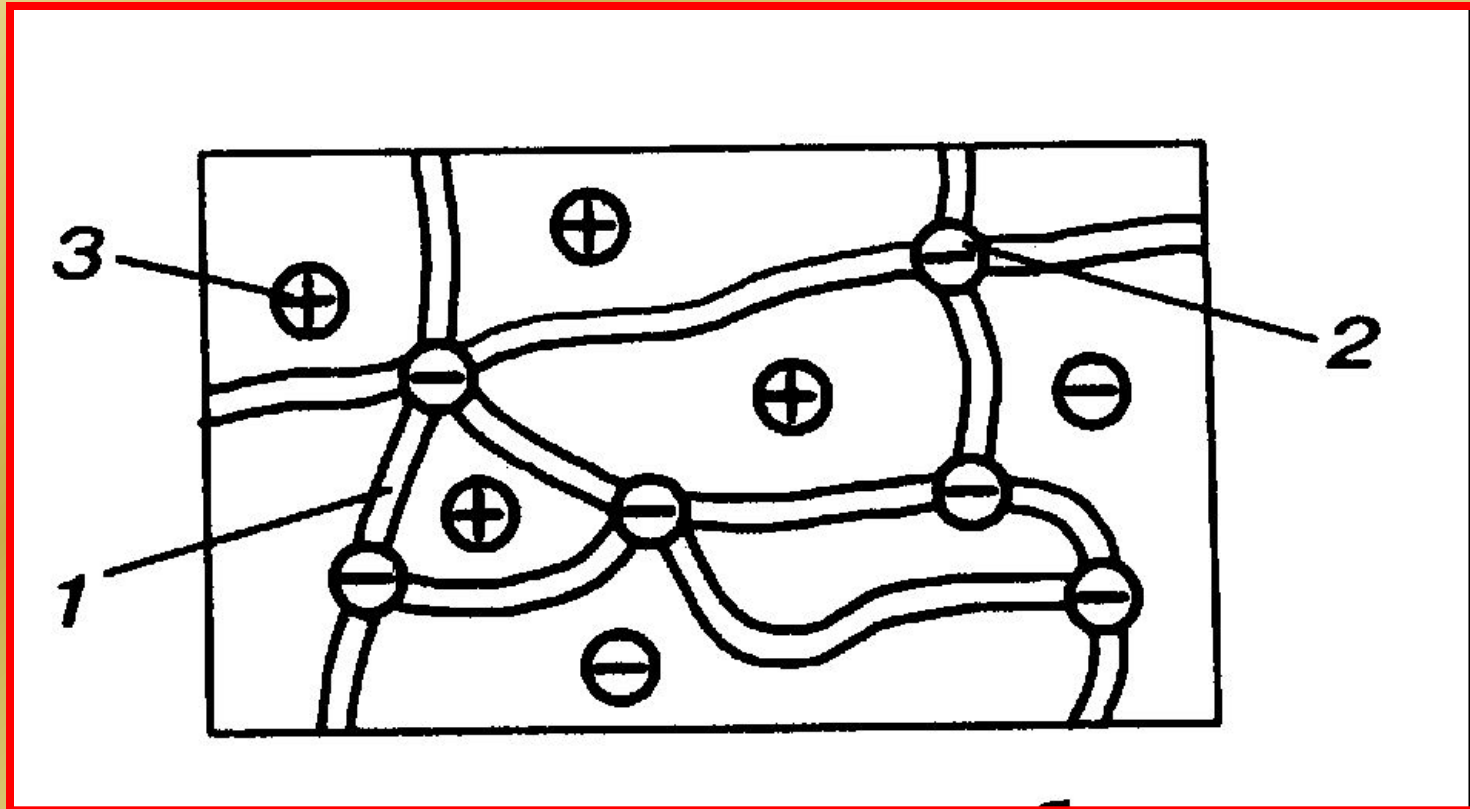
Явление замещения на адсорбенте одного вещества другим, находящимся во внешней среде.



## 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)

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

- Аниониты



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

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

# Иониты

## Природные:

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

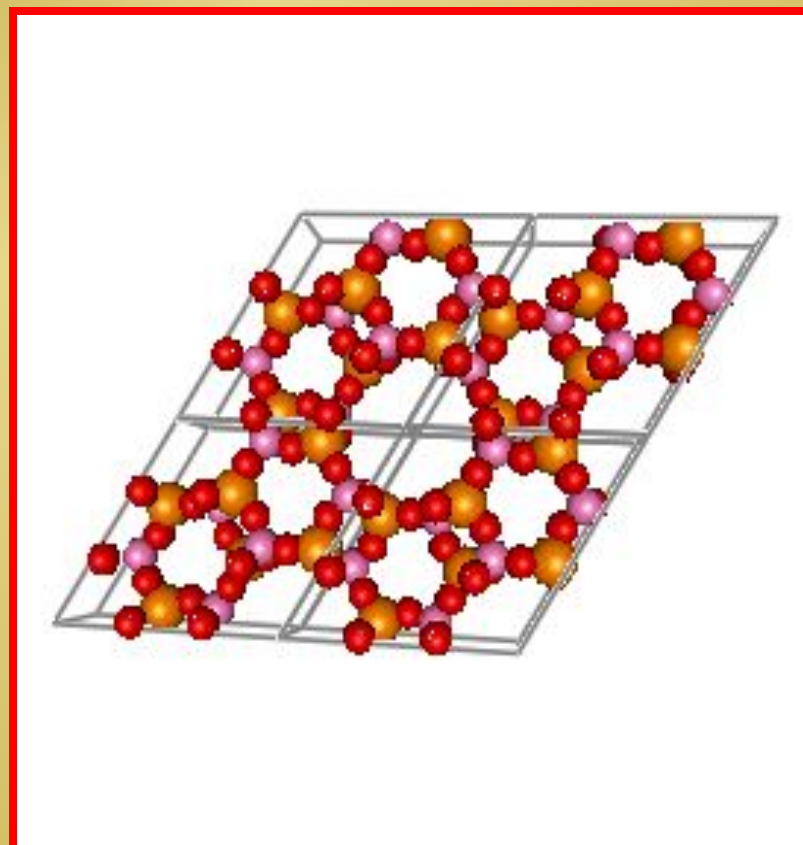
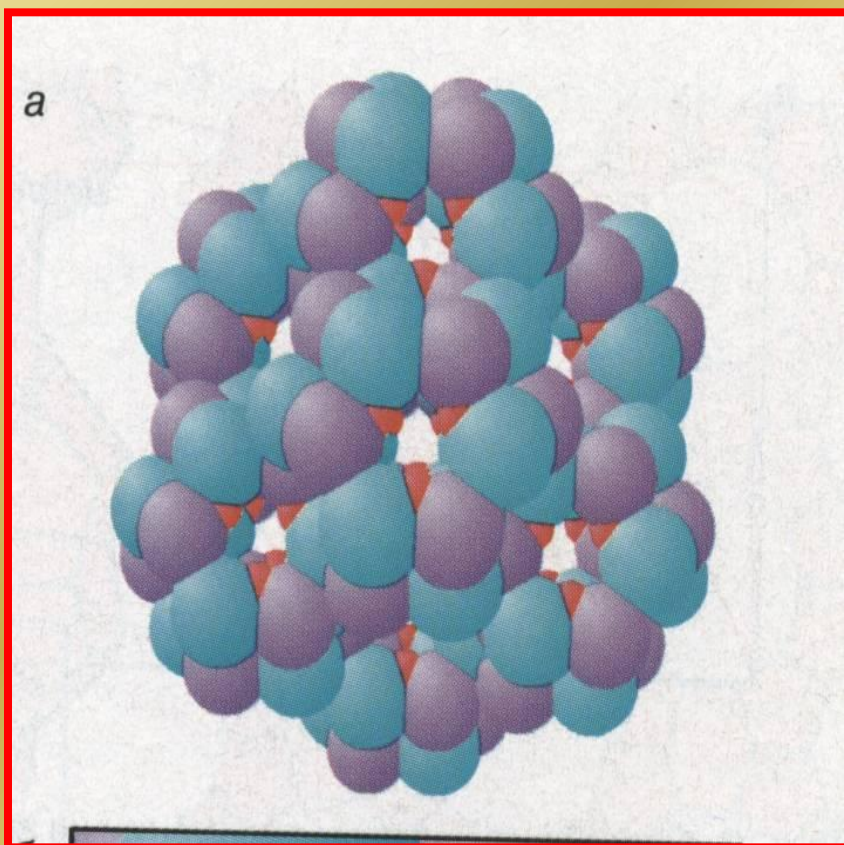
## Синтетические:

Алюмосиликаты (пермутиты)  
Органические ионообменные смолы

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

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

# Цеолиты



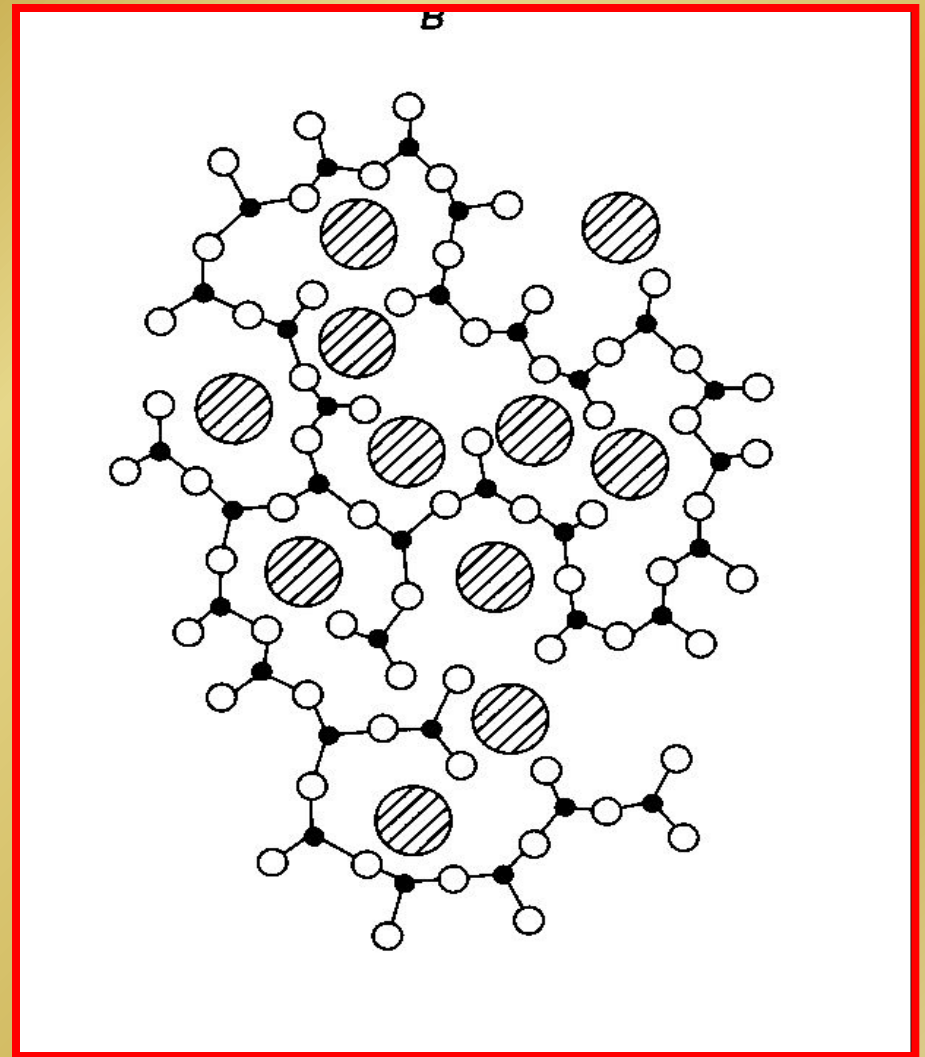
**Атомы кислорода обозначены голубым, кремния или алюминия – сиреневым, натрия – красным цветом.**

# Натриево-силикатное стекло

Атом кремния ●

Атом кислорода ○

Атом натрия ○



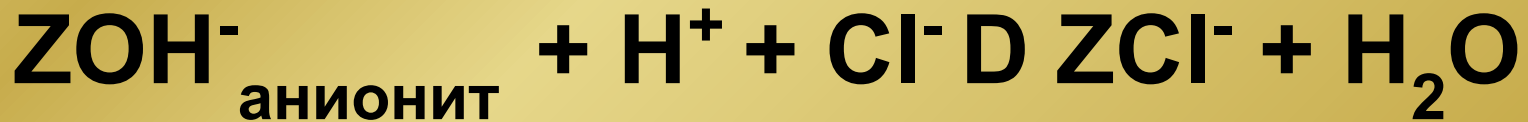


# Применение ионитов

## Опреснение воды



↑  
кислая регенерация



↑  
щелочная регенерация

Недостатки метода:

- требуется регенерация ионитов

# Ионообменная адсорбция

