

Физико-химия поверхностных явлений

План

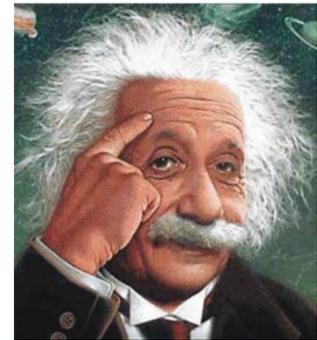
- 1. Поверхностная энергия и
поверхностное натяжение**
- 2. Классификация и характеристика
сорбционных процессов**
- 3. Адсорбция**

ЛЕКТОР к.х.н., доц. КУЛИЕВ С.И.

Имей мужество пользоваться собственным разумом. Это руководящее правило для просвещения.

Учись у прошлого, живи сегодня, надейся на завтра. Самое важное в жизни---это не переставать задавать вопросы.

А.Эйнштейн



*Я слышу и забываю,
Я вижу и запоминаю
Я делаю и понимаю.*

Китайская поговорка

Наполненный мозг стоит дешево, чем обустроенный

ЛОГИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА РАЗДЕЛА

Поверхностная энергия и
поверхностное натяжение

**Второе начало
термодинамики**

Адсорбция

Причины

**Зависимость от
внешних факторов**

Адсорбция на границах
раздела различных фаз

Медико-биологическое
значение

Природа

Концентрация

температура

Адсорбция на поверх-
ности жидкости

Адсорбция на поверх-
ности твёрдого тела

Адсорбента

Адсорбтива

Поверхности
раздела фаз

**Количественная
характеристика**

Поверхности
раздела фаз

Количественная
характеристика

Жидкость-
газ

Жидкость-
жидкость

Уравнение
Гиббса

Твёрдое-
газ

Твёрдое-
жидкость

Теория
Лэнг-
мюра

Уравн.
Фрейнд-
лиха

БЭТ

Адсорбция
газов

Экстракция

Адсорбция
из газов

Адсорбция
из растворов

Молекулярная

Ионная

Спеце-
фическая

Ион-
об-
менная

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

- явления, связанные с существованием межфазных границ.

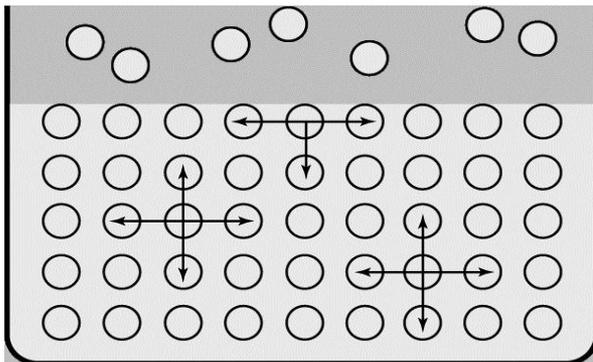


ПОВЕРХНОСТНЫЕ
ИЗУЧАЮТСЯ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИЕЙ

ЯВЛЕНИЯ

Основные понятия

- **Поверхностные явления** – физико-химические явления, которые обусловлены особыми свойствами поверхностных слоёв жидкостей и твёрдых тел
- Атомы или молекулы, примыкающие к поверхности, ограничивающей конденсированную фазу, отличаются от расположенных в объеме той же фазы отсутствием части соседей и, соответственно, не полной скомпенсированностью межатомных или межмолекулярных связей
- Особое состояние таких атомов/молекул характеризуется величиной **избыточной (свободной) поверхностной энергии**, которая и проявляется во многих явлениях, называемых **поверхностными явлениями**



Асимметрия поверхностных сил

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ



Самопроизвольные процессы в гетерогенных системах (поверхностные явления) $\Delta G_s < 0$

Уменьшение поверхности раздела фаз ($\Delta S < 0, \sigma = \text{const}$)

Снижение поверхностного натяжения ($\Delta \sigma < 0, S = \text{const}$)

Образование сферических капель и идеально гладкой поверхности жидкости

Укрупнение частиц в дисперсных системах (разрушение систем)

Физико-химические процессы

Коагуляция

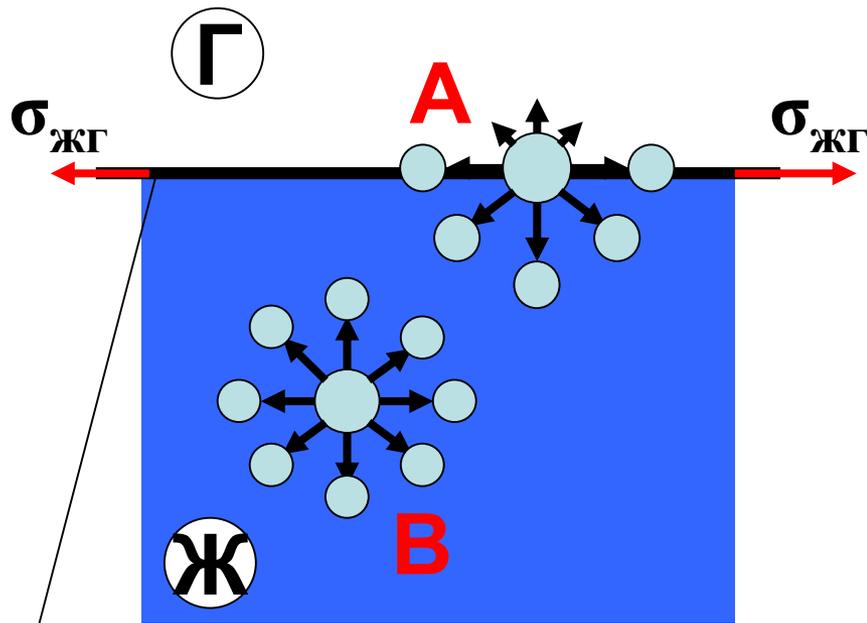
Коалесценция

Изменение размера пузырька пены

Адсорбция

Адгезия, смачивание...

Образование поверхностных слоев



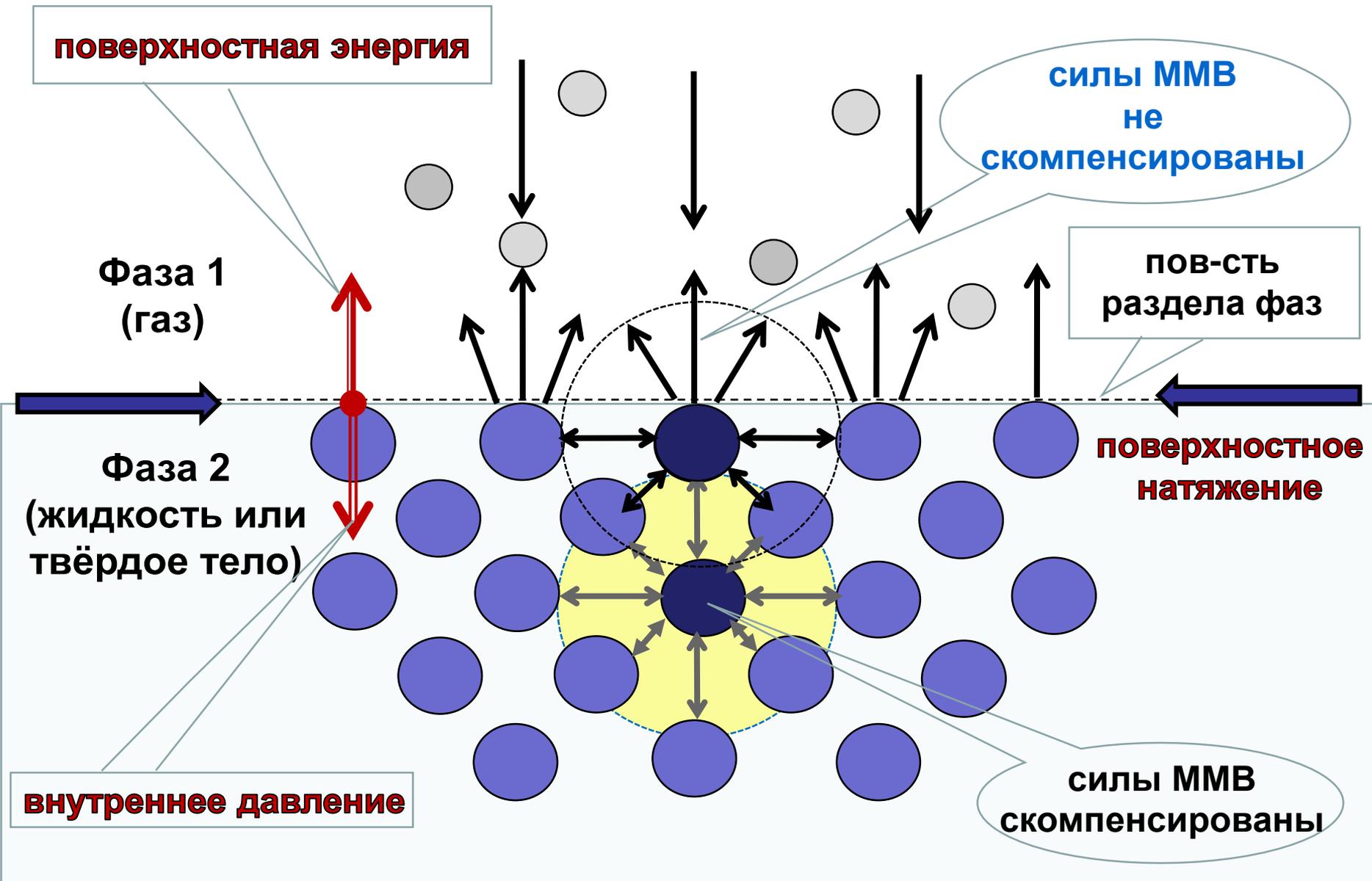
Свойства молекул на поверхности раздела фаз (А) отличаются от свойств молекул в объеме (В):

1. Молекула В окружена себе подобными => силы, действующие на нее со всех сторон скомпенсированы;
2. Для молекулы А со стороны жидкости взаимодействие соседних молекул больше, чем со стороны газа => способность к взаимодействию реализуется не полностью, а значит появляется нескомпенсированность.

Граница раздела
(поверхностный слой)

Вывод: Частицы, находящиеся на границе раздела фаз, обладают избыточной энергией. Избыток энергии является причиной поверхностного натяжения σ (сигма).

Основы термодинамики поверхностных явлений. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение



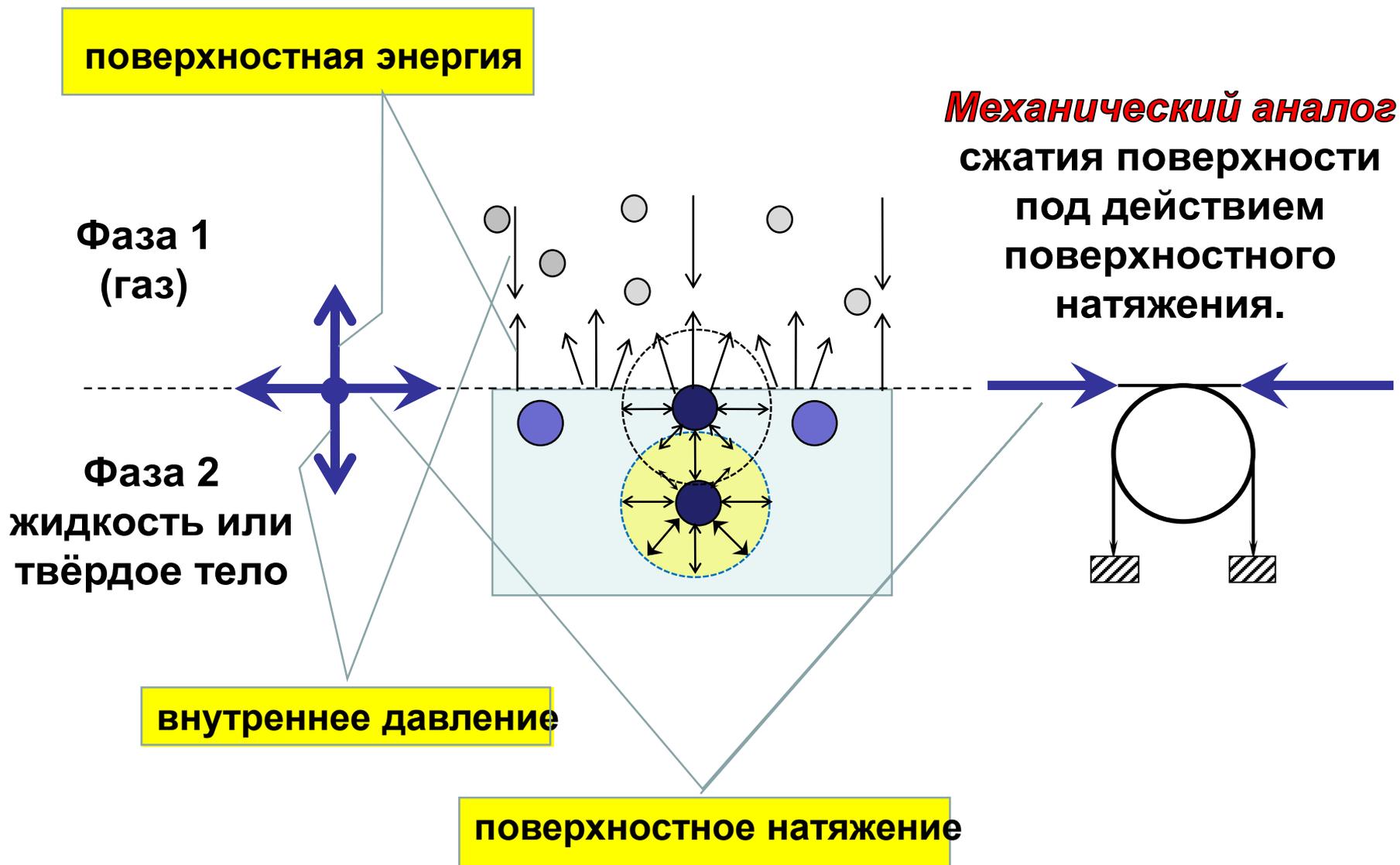


Рис. Действие основных сил на границе раздела двух разных фаз

Поверхностное натяжение

- **Поверхностное натяжение** – это стремление вещества (жидкости или твёрдой фазы) уменьшить избыток своей потенциальной энергии (т.е. поверхностную энергию) на границе раздела с другой фазой
- **Поверхностное натяжение** – это работа, затрачиваемая на создание единицы площади поверхности раздела фаз , **[Дж/м²; эрг/см²]**
- **Поверхностное натяжение** – сила, отнесённая к единице длины контура, ограничивающего поверхность раздела фаз **[Н/м; дин/см]**. Эта сила действует тангенциально и препятствует её самопроизвольному увеличению
- Таким образом, поверхностное натяжение имеет два смысла:
 - **Энергетический смысл**: поверхностное натяжение – это удельная поверхностная энергия
 - **Силовой смысл**: поверхностное натяжение – это сила, действующая по касательной к поверхности и стремящаяся сократить свободную поверхность до минимума при данном объёме

Энергетическое определение поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение (σ) – работа обратимого изотермического процесса, затраченная на образование единицы площади поверхности раздела фаз:

$$\sigma = - \left[\frac{\delta W_{\text{равн}}}{ds} \right]_{p,T}$$

Силовое определение поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение – сила, направленная тангенциально (параллельно) к поверхности и приходящаяся на единицу длины периметра, ограничивающего эту поверхность.

Физическая сущность – поверхностные молекулы стремятся уйти вглубь конденсированной фазы, тем самым, сжимая поверхность.

при P и $T = \text{const}$

избыточная поверхностная энергия Гиббса

$$G = \sigma \cdot S$$

- G – избыточная поверхностная энергия системы [Дж]
- S – площадь границы раздела фаз [м²]
- σ – удельная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) [Дж/м²]

избыточная поверхностная энергия в расчете на единицу площади поверхности.

Удельная
поверхностная
энергия

$$\sigma = \frac{\text{энергия}}{\text{площадь}} = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{м} \cdot \text{м}} = \frac{\text{Н}}{\text{м}} = \frac{\text{сила}}{\text{длина}} = \sigma$$

Поверхностное
натяжение

Д.3 КАКИЕ ЕЩЕ ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ ДЛЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЗНАЕТЕ?

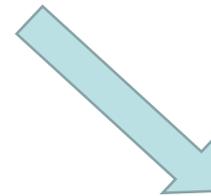
*Основная т/д причина поверхностных явлений –
стремление системы к снижению избыточной
поверхностной энергии.*

$$G = \sigma \cdot S$$

Снижение G может быть реализовано двумя основными
путями (две группы поверхностных явлений):



уменьшение
поверхности
раздела фаз S .



уменьшение
удельной поверхностной
энергии

(поверхностного натяжения) σ

поверхностные явления как результат **уменьшения S**

- образование **сферической** поверхности частицы;
- образование **идеально гладкой** поверхности (на границе раздела жидкость — газ);
- **самопроизвольное укрупнение** частиц дисперсной фазы.
- **изотермическая перегонка**

поверхностные явления как результат **уменьшения σ** :

адгезия;

адсорбция;

явления, вызванные наличием ДЭС (**коагуляция, электрокинетические явления**);

изменение профиля жидкости у твердой поверхности (**капиллярные явления**);

тепловые эффекты.

Поверхностные явления

- ✓ На поверхностный слой молекул действует сила, направленная вглубь объема.
- ✓ 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**)

Классификация поверхностных явлений

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum \mu_i \cdot dn_i + \varphi dq$$

1 2 3 4 5

Варианты превращения поверхностной энергии:

- 1 - **в энергию Гиббса** (при адсорбции, при изменении реакционной способности с изменением дисперсности)
- 2 - **в теплоту** (при изотермической перегонке и адсорбции и выражается теплотой адсорбции, конденсации и смачивании)
- 3 - **в механическую энергию** (при адгезии, при адсорбции газа на твердом теле)
- 4 - **в химическую энергию** (при химической адсорбции, коррозии)
- 5 - **в электрическую энергию** (при образовании заряда поверхности и возникновении ДЭС)

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)

Типы границ раздела фаз

- **Твёрдое-твёрдое (т-т)** – играет важную роль в геологических процессах, металлургии
- **Жидкость-жидкость (ж-ж)** – существует в эмульсиях, которые имеют важное значение в нефтедобыче, пищевой промышленности, **приготовлении медицинских препаратов**
- **Твёрдое – жидкость (т-ж)** – растворение твёрдых веществ в жидкостях, **биологические мембраны живых клеток**, геологические процессы
-
- **Твёрдое – газ (т-г)** – процессы очистки газов, гетерогенный катализ
- **Жидкость – газ (ж-г)** – играет важную роль в процессах очистки газов, обменных процессах между океаном и воздухом

Самопроизвольные поверхностные явления

Слипание мелких частиц, капель или пузырьков газа в агрегаты

Адгезия и когезия - слипание соответствии разнородных и однородных тел

Гетерогенное образование зародышей новой фазы (в микропорах - капиллярная конденсация)

Растекание жидкости по поверхности другой жидкости

Приобретение каплями сферической формы

Влияние различных факторов на величину поверхностного натяжения *Химическая природа вещества*

Вещество	ϵ	σ , мДж/м ²	Вещество	σ , мДж/м ²
Гелий (ж)		0,22	Ртуть	473,5
Диэтиловый эфир	4,3	17,2	*Железо (т)	3959
Этанол	24,2	21,6	*Вольфрам (т)	6814
Муравьиная к-та	34	36,3	*Алмаз	11400
Вода	81	71,96		

* - представлены величины удельной поверхностной энергии

Поверхностное натяжение меньше у неполярных жидкостей, имеющих слабые межмолекулярные связи, и больше у полярных жидкостей.

Большим поверхностным натяжением обладают вещества, имеющие межмолекулярные водородные связи, например вода.

Природа граничащих фаз

Поверхностное натяжение на границе двух жидкостей зависит от полярности.

Правило Ребиндера: чем больше разность полярностей жидкостей, тем больше поверхностное натяжение на границе их раздела.

Правило Антонова: если жидкости ограниченно растворимы друг в друге, то поверхностное натяжение на границе ж₁/ж₂ равно разности между поверхностными натяжениями взаимно насыщенных жидкостей на границе их с воздухом или с их собственным паром:

$$\sigma_{ж_1 / ж_2} = \sigma_{ж_1 / Г} - \sigma_{ж_2 / Г}$$

Межмолекулярные и межфазные взаимодействия

Когезия

Когезия – притяжение атомов или молекул внутри отдельной фазы, обусловленное межмолекулярными и межатомными взаимодействиями различной природы.

Работа когезии (W_K) - работа, затрачиваемая на разрыв тела по сечению, равному единице площади.

$$W_K = 2\sigma$$

Адгезия

Адгезия – взаимодействие между разнородными конденсированными телами при их молекулярном контакте.

Причина адгезии – молекулярное притяжение контактирующих веществ или их химическое взаимодействие.

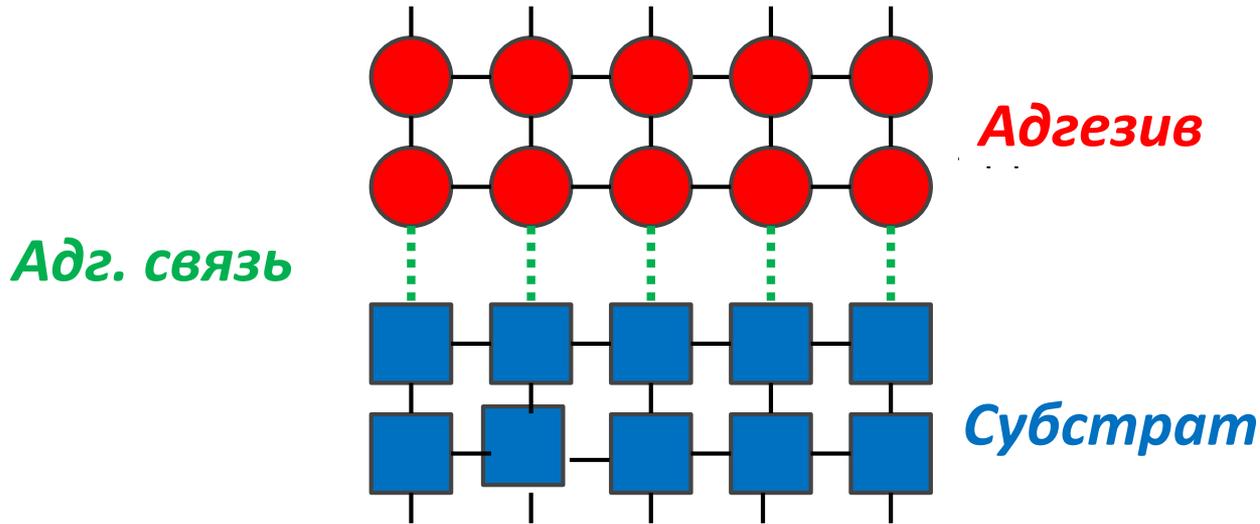
Работа адгезии (W_A) – работа, которую необходимо совершить для разделения двух контактирующих фаз.

Уравнение Дюпре:

$$W_A = \sigma_{21} + \sigma_{31} - \sigma_{23}$$

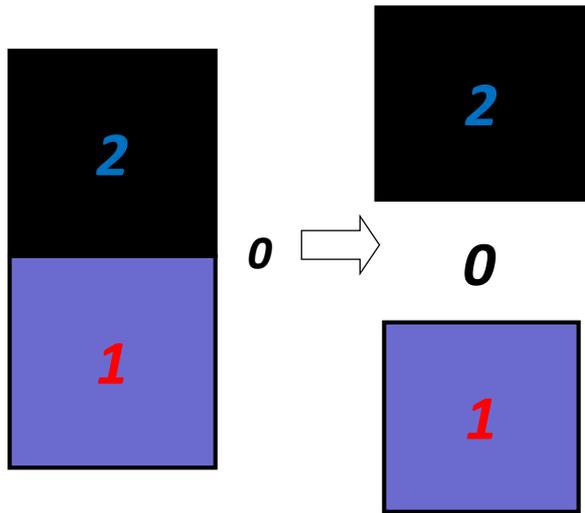
Адгезия (от лат. *adhaesio* — прилипание) —

межфазное взаимодействие между поверхностями конденсированных фаз при их молекулярном контакте.



Различают адгезию
между **двумя жидкостями**,
между **жидкостью и твердым телом**
между **двумя твердыми телами**.

Работа адгезии W_a ($\text{Дж}/\text{м}^2$) — работа обратимого разрыва адгезионной связи между двумя фазами, отнесенная к единице площади.



$$W_a = \sigma_{1,0} + \sigma_{2,0} - \sigma_{2,1}$$

уравнение Дюпре

На практике надежность соединения характеризуют **адгезионной прочностью** W_n

$$W_n = W_a + W_{\text{деф}}$$

$W_{\text{деф}}$ – работа деформации,
«на разрыв» W_a не измерить!

Механизм процессов адгезии

Силы различной природы:

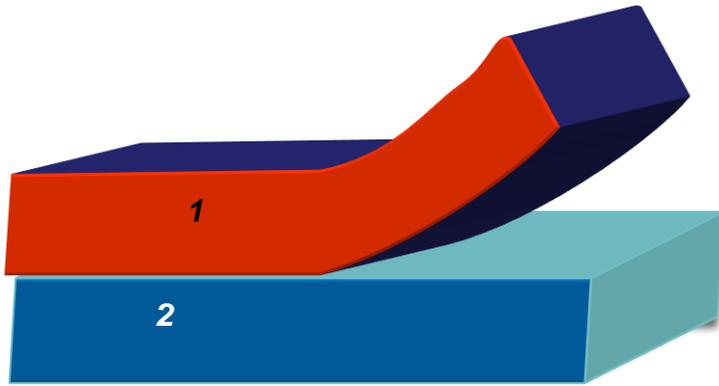
Химические – тах Е связи; образуется только в случае определенных комбинаций субстрата и адгезива,

Межмолекулярные – (Ван-дер-Ваальса) – чем ближе по полярности адгезив и субстрат, тем более прочен контакт,

Электрические – через возникновение **ДЭС** на межфазной поверхности между адгезивом и субстратом.

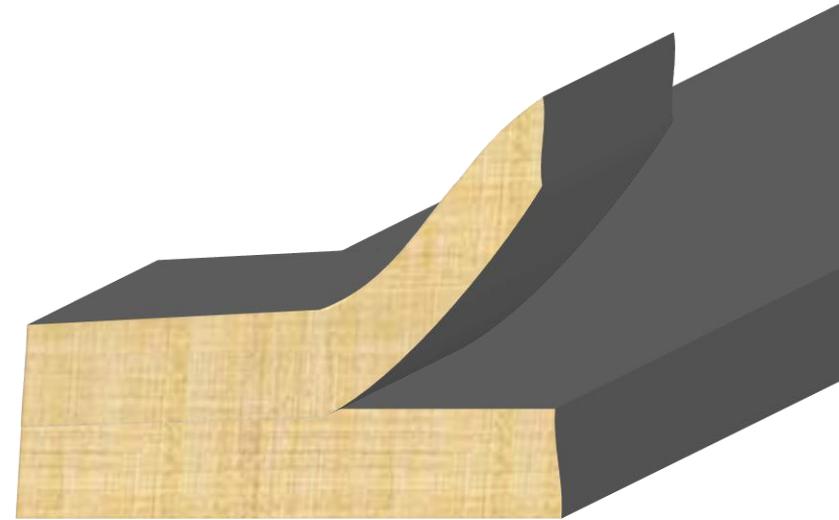
Механические – если жидкий адгезив затекает в неровности на поверхности твердого тела и затем затвердевает.

В конкретных условиях один из механизмов может преобладать, чаще же механизм адгезии является смешанным.

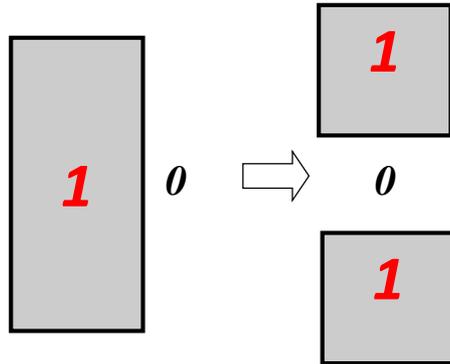


Адгезия характеризует взаимодействие между поверхностями разных фаз

Когезия отражает связь внутри одной фазы, характеризуюя ее прочность и способность противодействовать внешнему усилию.



Работа когезии определяется затратой энергии на обратимый изотермический разрыв фазы, отнесенной к единице площади.



$$W_k = 2\sigma_{1,0}$$

Как и в случае адгезии *на практике – прочность на разрыв, или когезионная прочность.*

$$W_p = W_k + W_{\text{деф.}}$$

Жидкость на поверхности твердого тела.

В зависимости от соотношения между силами адгезии между жидкостью и тв. телом и силами когезии внутри жидкости возможны :

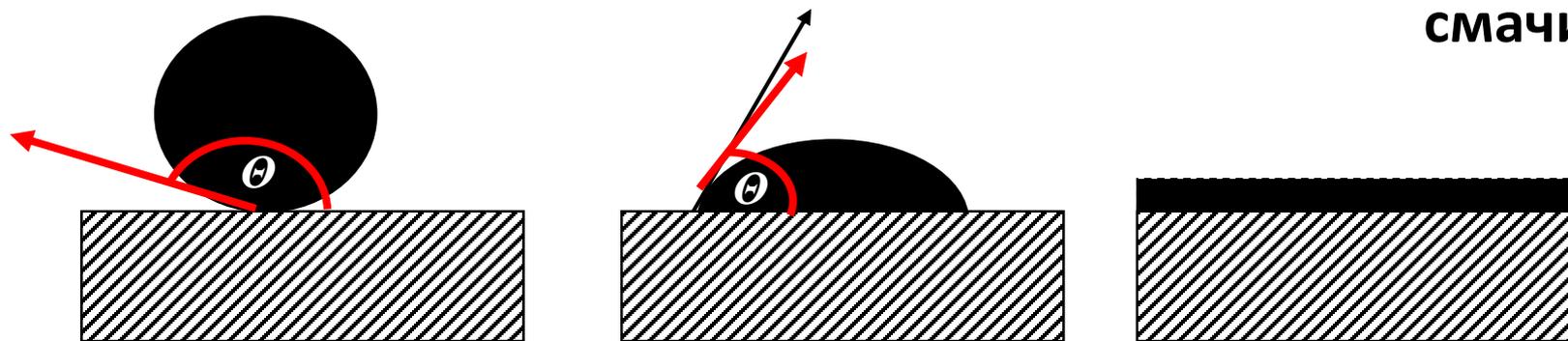
несмачивание,

смачивание

и

растекание

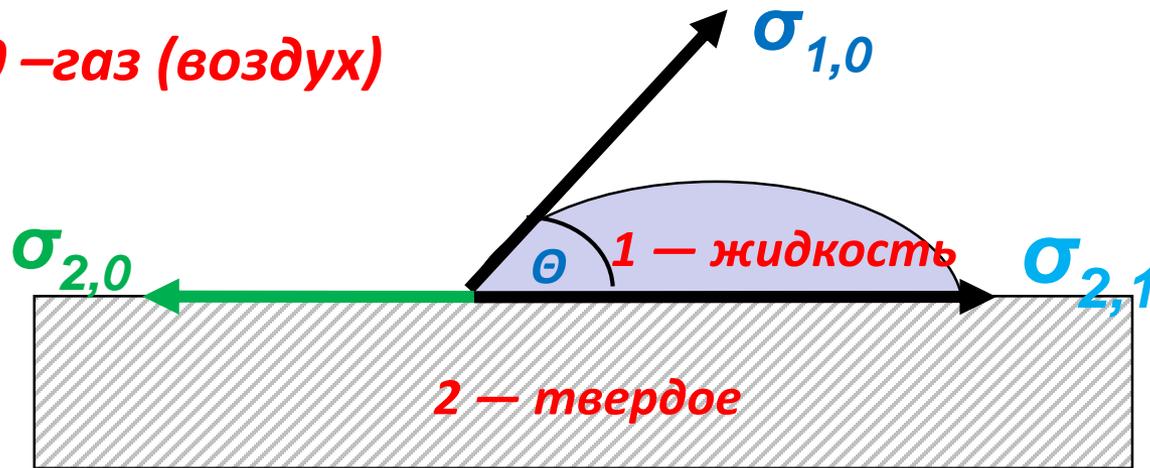
(как предельная форма смачивания)



θ - *краевой угол смачивания*

угол, образуемый касательной к межфазной поверхности «жидкость – воздух» и твердым телом

0 – газ (воздух)



Три поверхностные силы (силы пов. натяжения):

$\sigma_{1,0}$ (жидкость–воздух) вызывает **сжатие** капли.

$\sigma_{2,0}$ (твердое–воздух) вызывает **растяжение** капли по поверхности

$\sigma_{2,1}$ (твердое–жидкость) вызывает **сжатие** капли.

при равновесии

$$\sigma_{2,1} + \sigma_{1,0} \cos \Theta - \sigma_{2,0} = 0$$

Уравнение Юнга

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{2,0} - \sigma_{2,1}}{\sigma_{1,0}}$$

(другая форма записи)

Управление смачиванием

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{2,0} - \sigma_{2,1}}{\sigma_{1,0}}$$

Для улучшения смачивания

$\cos \theta$ - должен быть как можно **больше**:

снижать $\sigma_{1,0}$ (поверхн. натяжение жидкости) ,

или **увеличивать** $\sigma_{2,0}$ (уд. поверхн. энергию твердого тела)

Основные способы

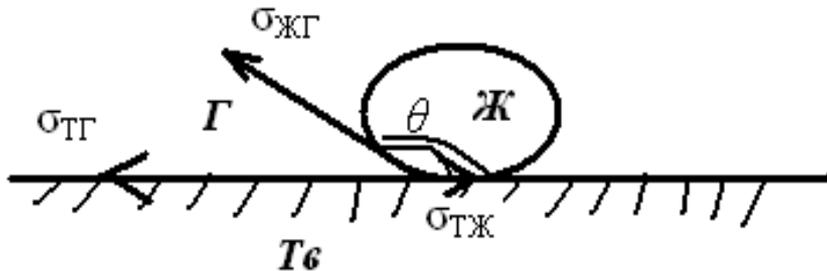
• модификация поверхности твердой фазы (изменение $\sigma_{2,0}$)

Легче смачиваются тв. тела с большим значением $\sigma_{2,0}$ - наиболее полярные вещества (кремнезем, алюмосиликаты, ионные кристаллы). **Трудно** – графит, сера, тефлон.

• изменение состава жидкости (изменение $\sigma_{1,0}$)

Лучше смачивают жидкости с малым $\sigma_{1,0}$.

Анализ уравнения Юнга



$$\cos \theta = \frac{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_{ЖГ}}$$

1. Если $\sigma_{ТГ} > \sigma_{ТЖ}$, то $\cos \theta > 0$, $\theta < 90^\circ$ - смачивание.
Вода на стекле.

2. Если $\sigma_{ТГ} < \sigma_{ТЖ}$, то $\cos \theta < 0$, $\theta > 90^\circ$ - несмачивание.
Вода на парафине или тефлоне.

Растекание жидкости

Правило Гаркинса - растекание одной жидкости по поверхности другой происходит, если прилипание между двумя жидкостями больше, чем сцепление молекул растекающейся жидкости ($W_A > W_K$).

**Коэффициент растекания $\varphi = W_A - W_K$,
 $\varphi > 0$, растекание,
 $\varphi < 0$, растекание не происходит.**

Способность к растеканию зависит от когезии наносимой жидкости.

Многие органические вещества растекаются по поверхности воды, а вода, как правило, не растекается на поверхности органических веществ.

работа адгезии жидкости

$$\sigma_{2,1} + \sigma_{1,0} \cos\Theta - \sigma_{2,0} = 0 \quad (\text{ур. Юнга})$$

$$\sigma_{1,0} \cos\Theta = \sigma_{2,0} - \sigma_{2,1}$$

$$W_a = \sigma_{1,0} + \sigma_{2,0} - \sigma_{2,1} = \sigma_{1,0} + \sigma_{1,0} \cos\Theta = \sigma_{1,0} (1 + \cos\Theta)$$

Условия растекания жидкости

коэффициент растекания

«+» – растекается

«-» – не растекается

В случае растекания **жидкости по жидкости**

(взаимно нерастворимые) – молекулярная подвижность, растекание происходит быстро, образуется

поверхностная пленка

Правило: лучше смачивает поверхность та жидкость, которая ближе по полярности к смачиваемому материалу.

По виду избирательного смачивания все твердые тела делят на две группы:

❖ **Гидрофильные (олеофобные) материалы** – лучше смачиваются водой, чем неполярными углеводородами: **кварц ($\theta = 0^\circ$)**, малахит ($\theta = 17^\circ$), силикаты, карбонаты, оксиды и гидроксиды металлов.

❖ **Гидрофобные (олеофильные) материалы** - лучше смачиваются неполярными жидкостями, чем водой: парафин (**$\theta = 106^\circ$**), тефлон ($\theta = 120^\circ$), графит, уголь.

Капиллярным поднятием жидкостей объясняется ряд известных процессов и явлений:

- ❖ поднятие грунтовых вод в почвах обеспечивает существование растительного покрова Земли;**
- ❖ пропитка бумаги и тканей – поднятие жидкости в порах;**
- ❖ водонепроницаемость тканей – ткани пропитываются веществами, которые вода не смачивает – капиллярная депрессия;**
- ❖ питание растений (деревьев) – подъем воды из почвы по волокнам древесины;**
- ❖ процессы кровообращения в кровеносных сосудах и т.д.**

**Для воды ($\sigma = 72,75$ мН/м ; $\rho = 1$ г/см³ ; $g = 981$ см/с²),
 если $\cos \theta$ принять равным 1, то получим следующую
 зависимость высоты капиллярного поднятия от
 радиуса капилляра :**

r, см	1	10⁻¹ (мм)	10⁻⁴ (мкм)	10⁻⁵	10⁻⁷ (нм)
h	0,15см	1,5 см	15 м	150м	15 км

**Именно капиллярное поднятие воды из глубинных слоев
 почвы и грунта обеспечивает существование
 растительности на поверхности Земли.**

Адгезия и когезия

- Адгезия (*лат. adhaesio – прилипание*) - сцепление поверхностей, сцепление молекул разных материалов
- Процесс адгезии обусловлен межмолекулярным взаимодействием (вандерваальсовым либо полярным, иногда созданием взаимной диффузии либо химических связей) в поверхностных слоях
- По физическому смыслу явление, близкое к явлению адсорбции, когда две взаимно нерастворимые жидкости, или жидкость и твёрдое тело, или два твёрдых тела приводятся в тесный контакт друг с другом и под действием межмолекулярных сил притяжения прочно прилипают друг к другу так, что для их разделения надо приложить определённое усилие или произвести работу

- Когезия (*лат. cohaesus – связанный, сцеплённый*) – сцепление частей одного и того же однородного тела
- Обусловлена химической связью между составляющими тело частицами (атомами, ионами) и межмолекулярными взаимодействиями
- Определяет агрегатное состояние вещества:
 - твёрдое: молекулы остаются на месте, так как действует большая когезия;
 - жидкое: молекулы могут изменять свое местоположение, так как когезия незначительная;
 - газообразное: молекулы отталкиваются друг от друга, так как никакой когезии в наличии не имеется. Вызванное по этой причине стремление к расширению в газах называют экспансией

Пример. Порошок кварца и серы высыпали на поверхность воды. Какое явление можно ожидать, если краевой угол смачивания для кварца 0° , а для серы 78° .

Решение:

Для кварца $\theta = 0^\circ$ - полное смачивание, кварц будет полностью смачиваться водой и будет оседать на дно емкости.

Для серы $\theta < 90^\circ$ - неполное смачивание, порошок серы образует суспензию на поверхности воды.

Влияние различных факторов на величину поверхностного натяжения

Химическая природа вещества

<i>Вещество</i>	ϵ	σ , мДж/м ²	<i>Вещество</i>	σ , мДж/м ²
Гелий (ж)		0,22	Ртуть	473,5
Диэтиловый эфир	4,3	17,2	*Железо (т)	3959
Этанол	24,2	21,6	*Вольфрам (т)	6814
Муравьиная к-та	34	36,3	*Алмаз	11400
Вода	81	71,96		

Поверхностное натяжение **меньше** у **неполярных** жидкостей, имеющих слабые межмолекулярные связи, и больше у полярных жидкостей.

Большим поверхностным натяжением обладают **вещества**, имеющие **межмолекулярные водородные связи**, например вода.

Зависимость поверхностного натяжения от полярности (диэлектрической проницаемости) жидкости

Вещество	ϵ	σ, мДж/м²
Диэтиловый эфир	4,3	17,2
Этанол	24,2	21,6
Диметилсульфоксид	45	42,9
<i>Вода</i>	81	72,75

Поверхностное натяжение меньше у неполярных жидкостей, имеющих слабые межмолекулярные связи, и больше у полярных жидкостей.

Большим поверхностным натяжением обладают вещества, имеющие межмолекулярные водородные связи, например вода.

Температура

Т.к. с ростом температуры расстояние между молекулами увеличивается, то с увеличением температуры поверхностное натяжение индивидуальных жидкостей уменьшается:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_P < 0$$

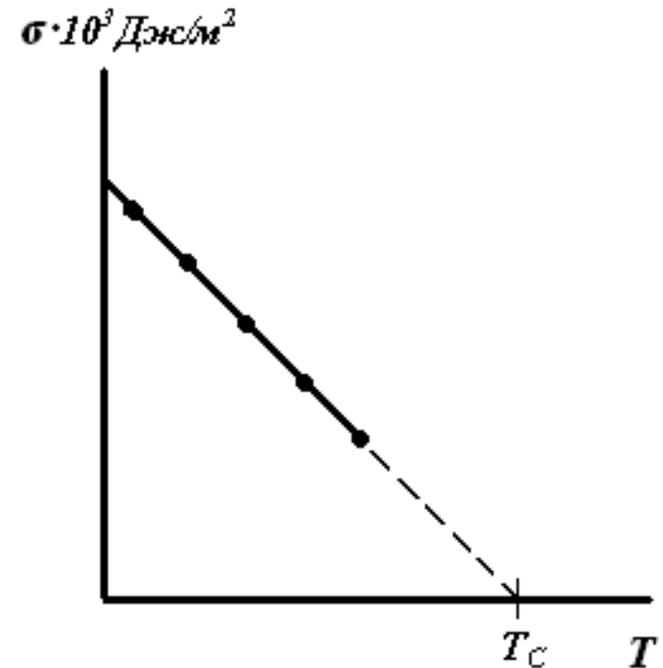
Для большинства неполярных жидкостей зависимость $\sigma=f(T)$ близка к линейной и выражается уравнением:

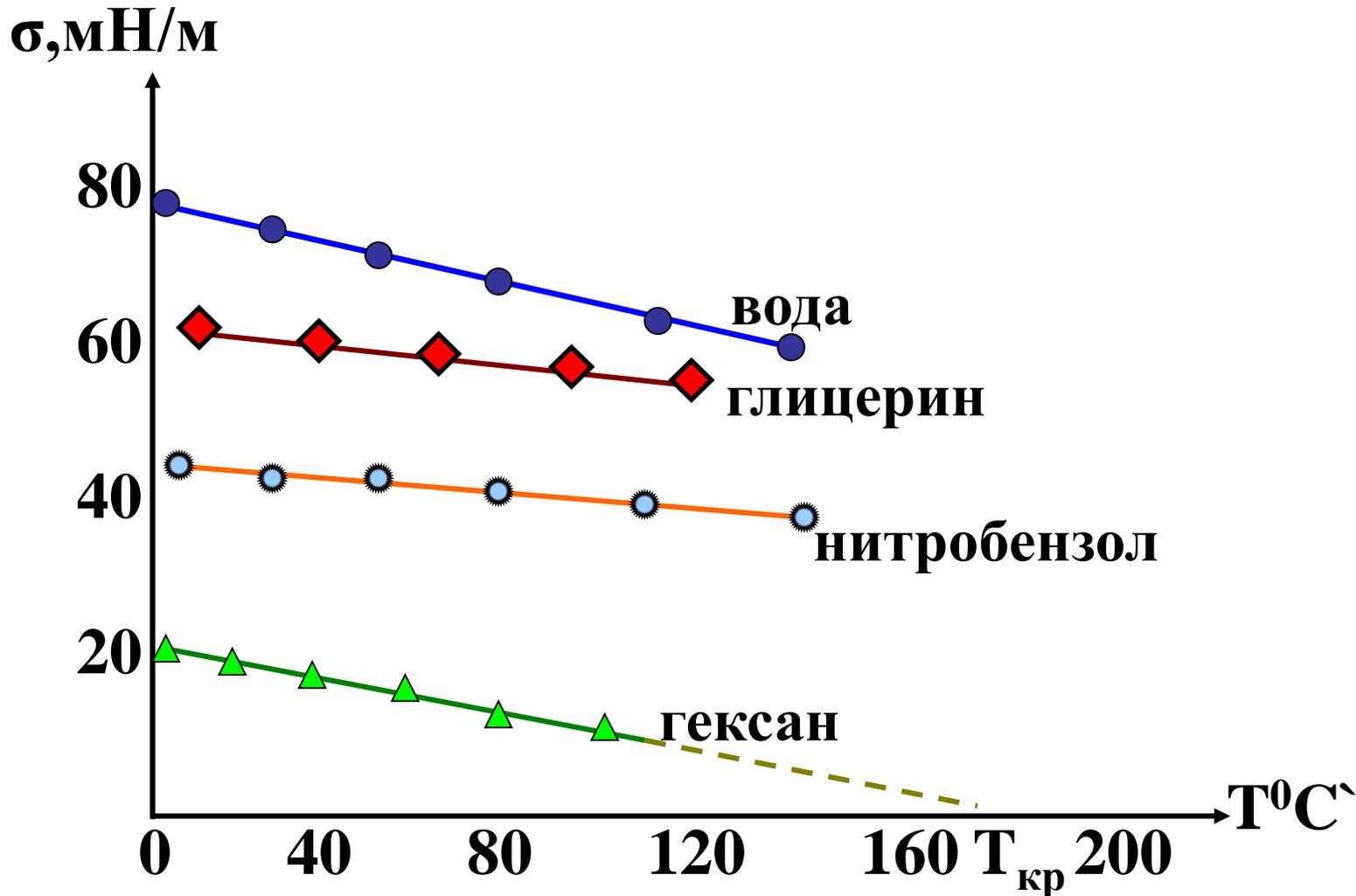
$$\sigma_T = \sigma_0 - \alpha \Delta T$$

где: α – температурный коэффициент поверхностного натяжения

$$\alpha = -\frac{\partial \sigma}{\partial T}$$

Для многих веществ температурные коэффициенты поверхностного натяжения находятся в пределах от **-0,1** до **-0,2** мДж/(м²К).





Для большинства веществ поверхностное натяжение уменьшается с повышением температуры, (но не превращается в 0).

Природа граничащих фаз

Поверхностное натяжение на границе двух жидкостей зависит от их химической природы (полярности).

Межфазное натяжение на границе воды ($\epsilon = 81$) с жидкими органическими веществами.

Вещество ($ж_2$)	ϵ	$\sigma_{\text{вода}/ж_2}$, мДж/м ²
Бензол	2,27	34,4
Хлороформ	4,72	33,8
Анилин	35,97	4,8
Крезол	42,4	3,9

Правило Ребиндера: чем больше разность полярностей жидкостей, тем больше поверхностное натяжение на границе их раздела.

Правило Антонова (1907): если жидкости ограниченно растворимы друг в друге, то поверхностное натяжение на границе $ж_1/ж_2$ равно разности между поверхностными натяжениями взаимно насыщенных жидкостей на границе их с воздухом или с их собственным паром:

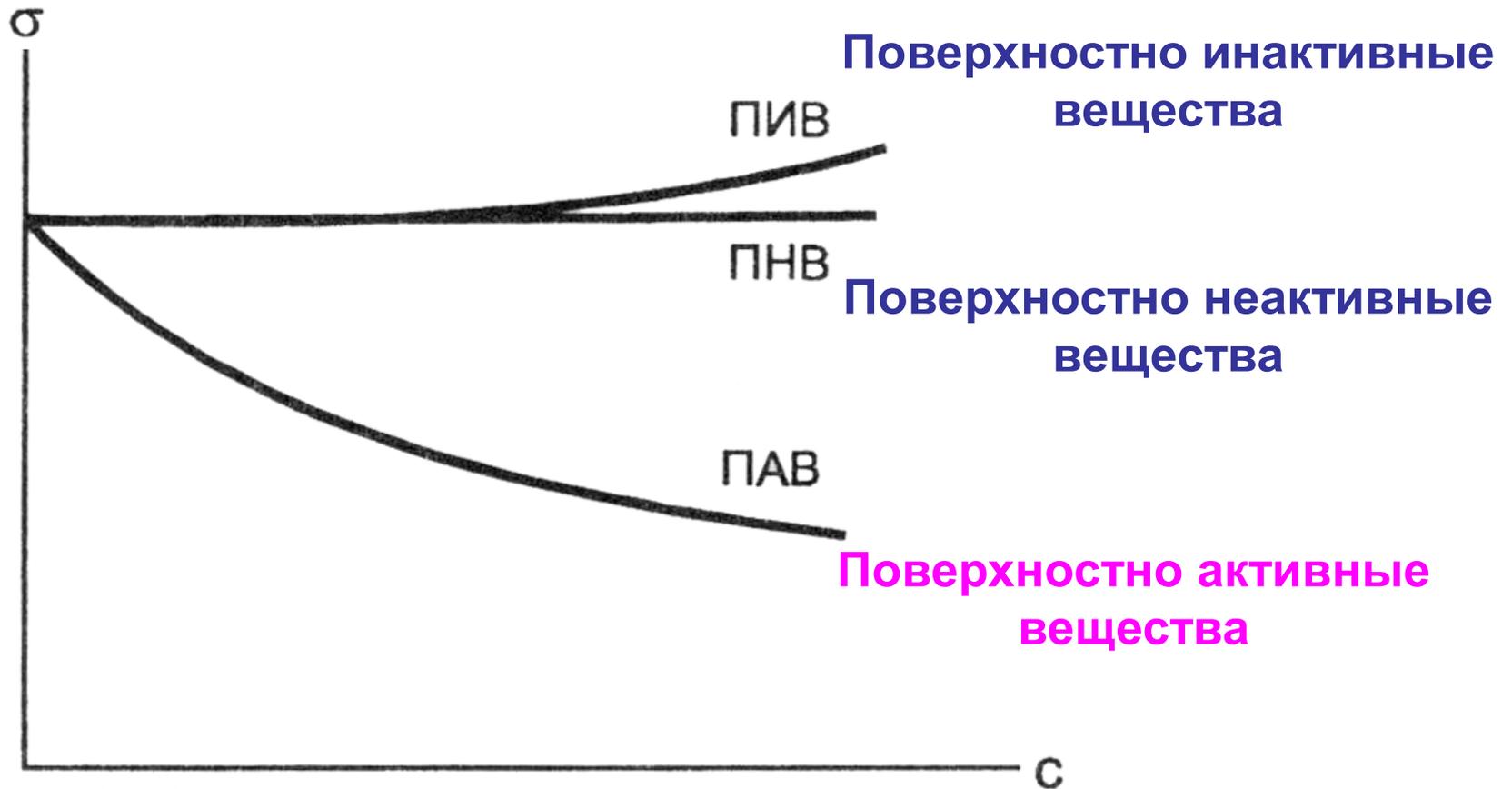
$$\sigma_{ж_1/ж_2} = \sigma_{ж_1/\Gamma} - \sigma_{ж_2/\Gamma}$$

Поверхностное натяжение зависит:

1. Природы жидкости;
2. Температуры; $\sigma \downarrow$, $T \uparrow$
3. Давления; $\sigma \downarrow$, $p \uparrow$
4. Природы и концентрации растворенных веществ (могут \downarrow , \uparrow и не влиять).

Поверхностная активность веществ

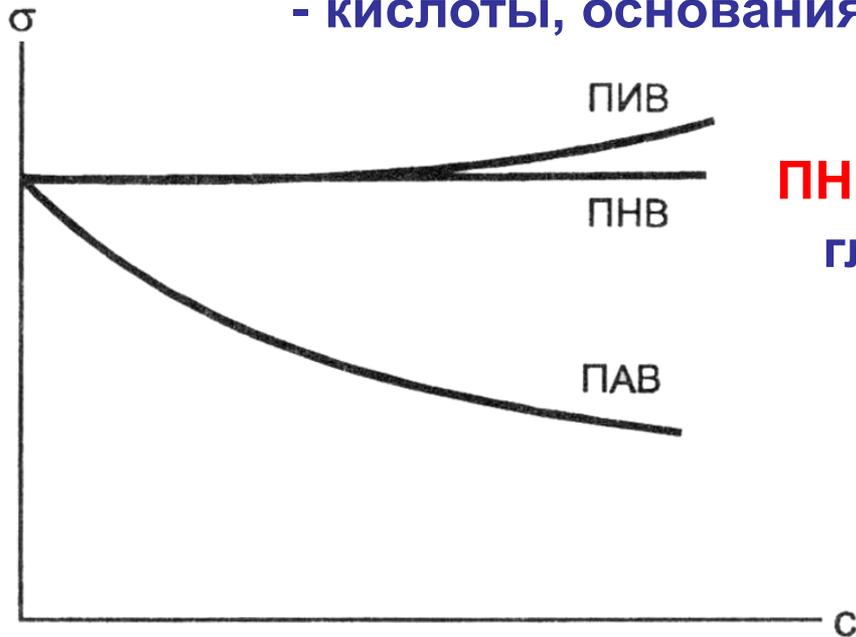
Изотерма поверхностного натяжения при добавлении к чистому растворителю различных веществ



Зависимость поверхностного натяжения от концентрации для ПИВ, ПНВ и ПАВ.

ПИВ $\Delta\sigma/\Delta C > 0$

- КИСЛОТЫ, ОСНОВАНИЯ, СОЛИ



Зависимость поверхностного натяжения от концентрации для ПИВ, ПНВ и ПАВ.

ПНВ $\Delta\sigma/\Delta C = 0$
глюкоза, сахароза

ПАВ
 $\Delta\sigma/\Delta C < 0$

- соли высших карбоновых кислот (мыла),
- высшие предельные спирты,
- ЧАО (четвертичные аммониевые основания) - основания тетраалкиламмония, а также его соли

Строение молекулы ПАВ:

Молекула ПАВ состоит из:

- неполярной гидрофобной углеводородной группы (“хвост”)
- полярной гидрофильной группы (“голова”):
-ОН, -COOH, -C(O)-O, -NH₂; -SO₃H.



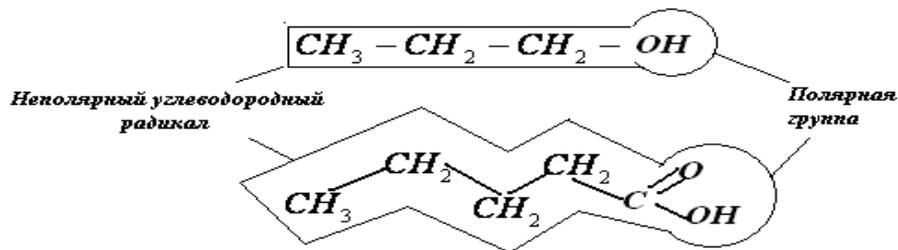
Свойства ПАВ и ПИВ

Поверхностно-инактивные вещества

- а) $\sigma_{\text{ПИВ}} > \sigma_0$;
- б) ПИВ хорошо растворимы в растворителе и более полярны, чем чистый растворитель;
- в) ПИВ – электролиты, ионы которых окружены сольватной оболочкой, препятствующей выходу иона в поверхностный слой.

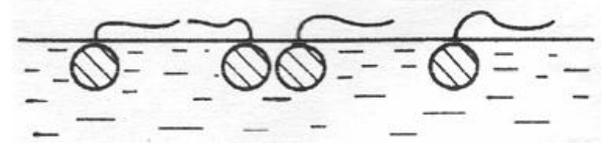
Поверхностно-активные вещества

- а) $\sigma_{\text{ПАВ}} < \sigma_0$;
- б) ПАВ сравнительно малорастворимы и менее полярны, чем чистый растворитель;
- в) Молекулы ПАВ имеют дифильное строение, состоят из гидрофобной (углеводородная цепь, радикал) и гидрофильной (полярная группа) и группировок (-ОН, -СООН, -NH₂, -CN, -NO, -СНО, -SO₂H) – полярные органические вещества.

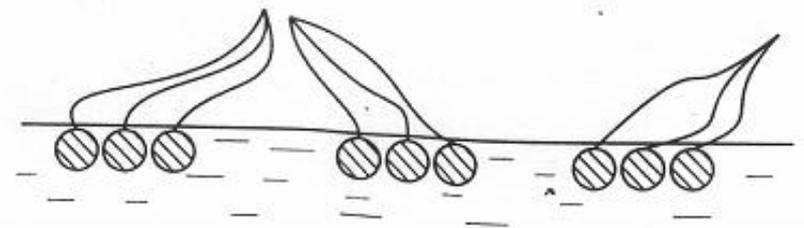


Ориентация молекул ПАВ в поверхностном слое

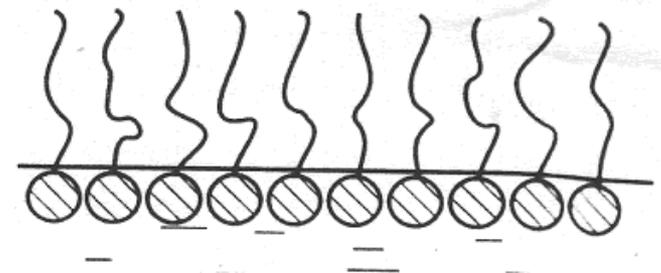
$C_{\text{ПАВ}}$ мала -
псевдогазовые пленки

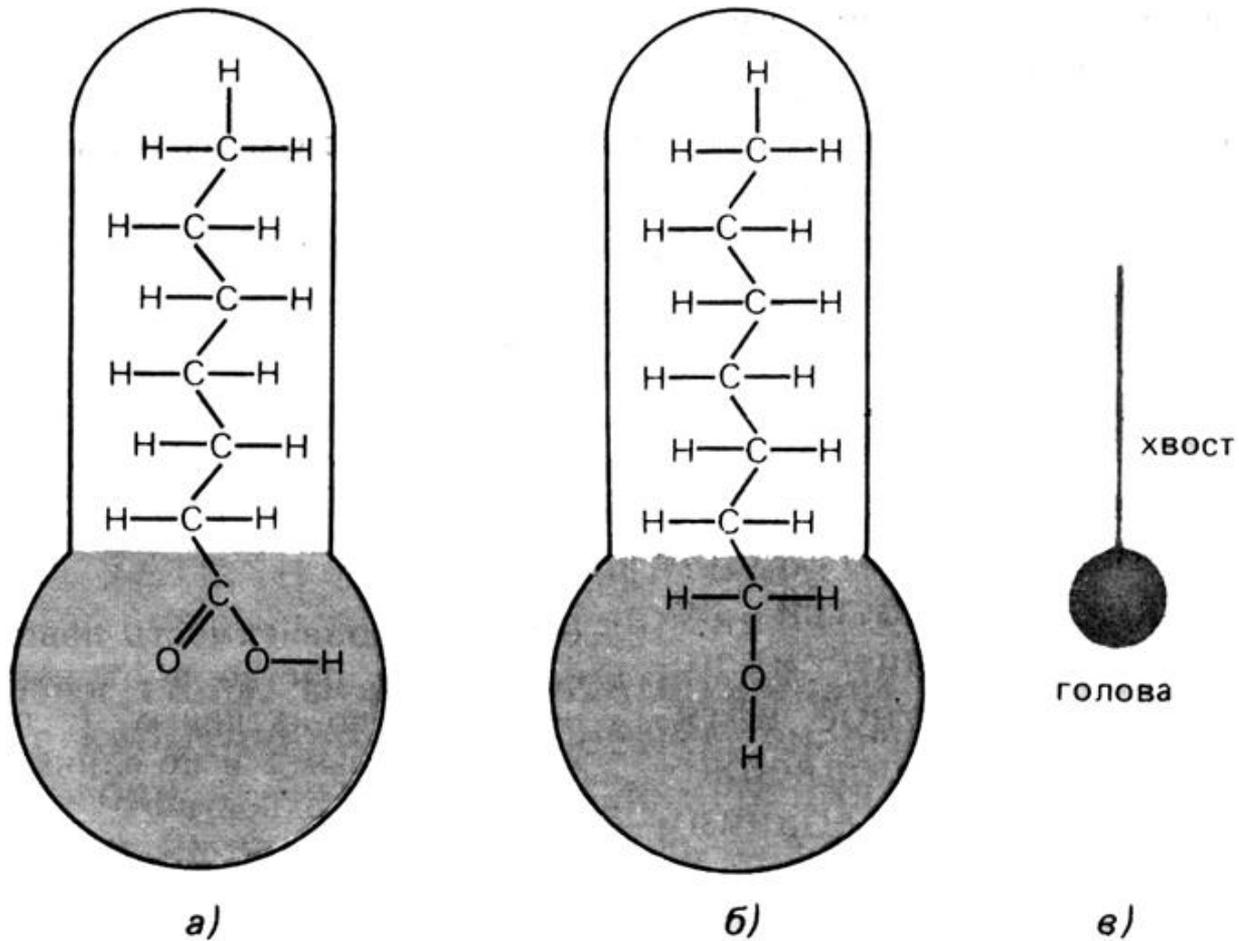


$C_{\text{ПАВ}}$ средняя -
псевдожидкие пленки



$C_{\text{ПАВ}}$ велика - молекулярный
часток из вертикально
расположенных молекул

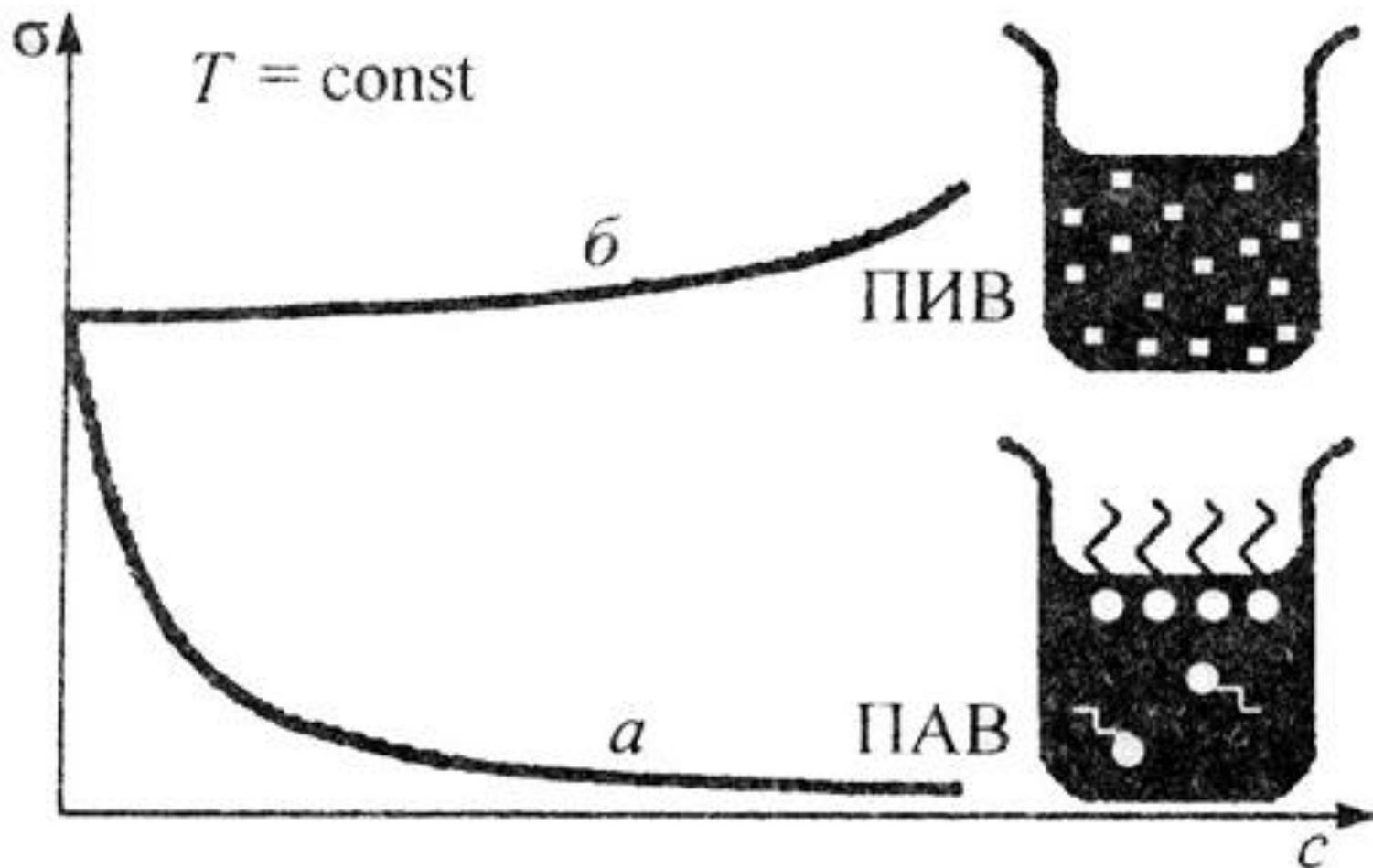




Модель молекулы поверхностно-активного вещества:

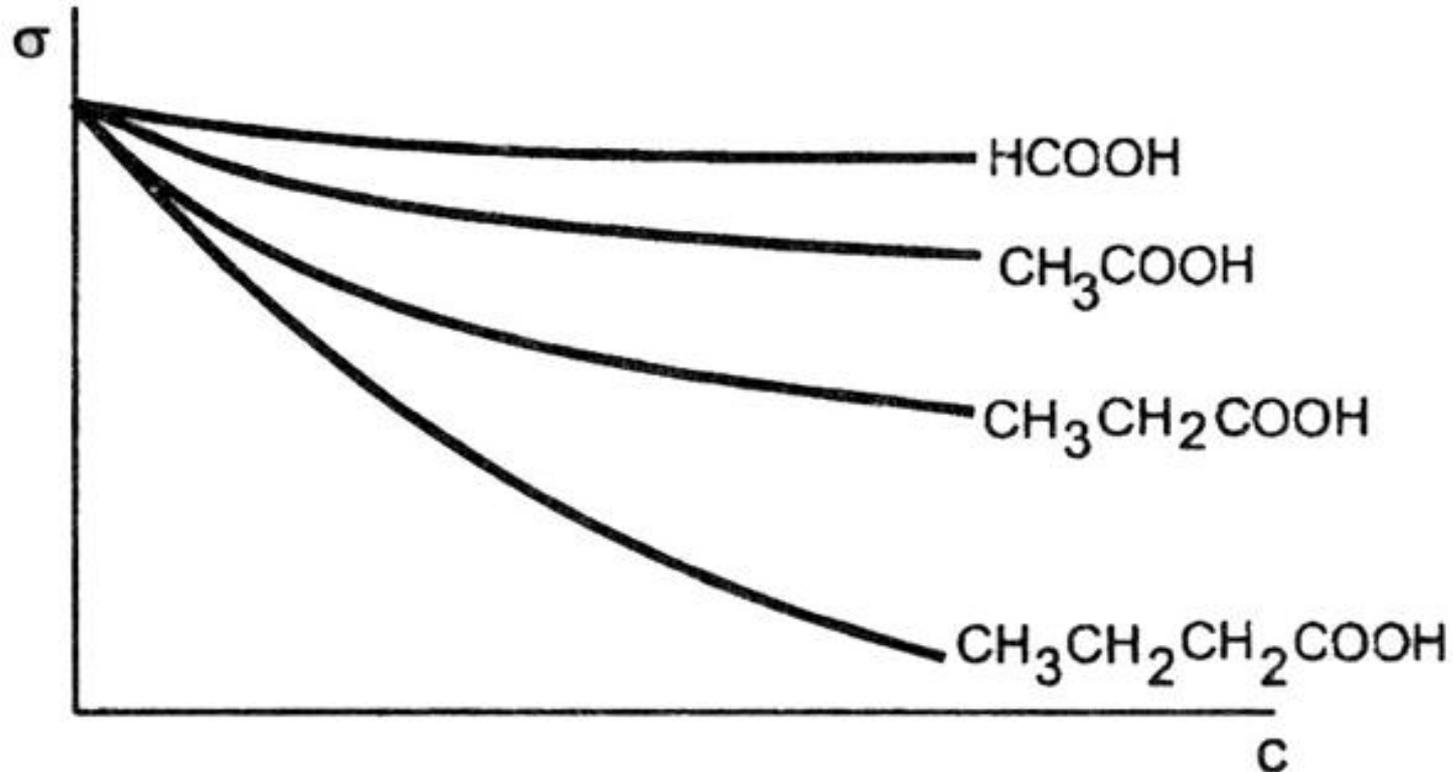
- а** — строение гептановой кислоты;
- б** — строение гептанового спирта;
- в** — модель молекул ПАВ.

Зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ (изотерма поверхностного натяжения)



Молекулярная адсорбция

Изотерма поверхностного натяжения
гомологического ряда карбоновых кислот.

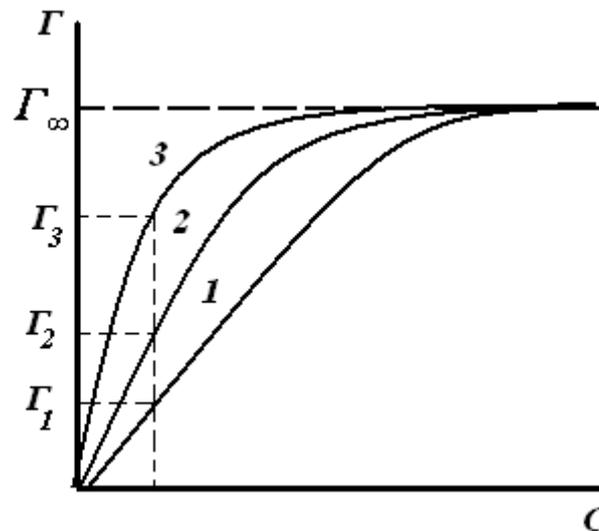
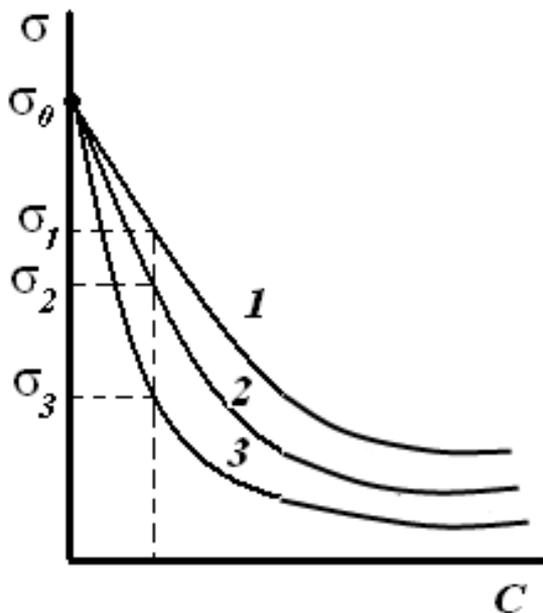


Биологическая активность (наркотическое действие, бактерицидность) веществ одного и того же гомологического ряда возрастает с увеличением их поверхностной активности по **правилу Дюкло-Траубе**

Правило Дюкло – Траубе

Правило Дюкло - Траубе: при увеличении углеводородного радикала на группу $-CH_2-$ поверхностная активность увеличивается в 3 – 3,5 раза.

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = \text{const} \approx 3,0 \div 3,5$$



1 – C_3H_7OH ; 2 – C_4H_9OH ; 3 – $C_5H_{11}OH$.

ПРАВИЛО ТРАУБЕ

В гомологическом ряду алифатических соединений при увеличении длины цепи на одну группу CH_2 поверхностная активность увеличивается в 3,2 раза.

Правило Траубе относится только к границе водный раствор – воздух. Его можно записать в виде:

$$\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{n+1} / \left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_n = 3,2$$

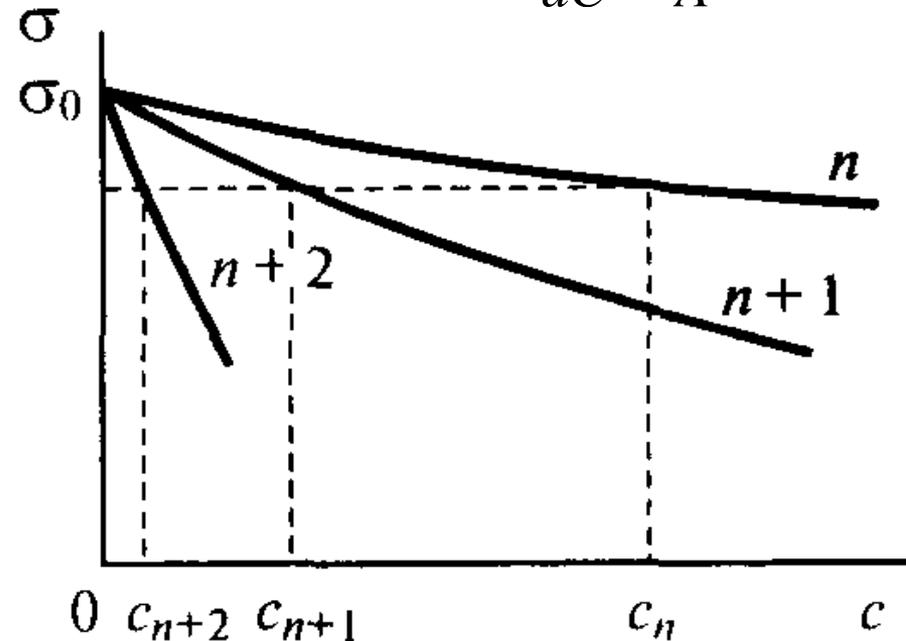
Т.к. $-\frac{d\sigma}{dC} = \sigma_0 \cdot B \cdot \frac{1}{A}$ то $\sigma_0 \cdot B$ постоянно для всех членов ряда $-\frac{d\sigma}{dC} \propto \frac{1}{A} \propto K$

следовательно, $\frac{K_{n+1}}{K_n} = 3,2$

Адсорбция – работа обратимого переноса 1 моля растворенного вещества из объема в поверхностный слой.

$$A_{n+1} - A_n = R \cdot T \cdot \ln K_{n+1} - R \cdot T \cdot \ln K_n = 690 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$$

Сущность правила Траубе в том, что работа адсорбции на каждую группу CH_2 постоянна и равна 690 кал/моль



Изотермы для трех ПАВ – соседних членов гомологического ряда

Правило Дюкло – Траубе (эмпирическое)

Поверхностная активность в гомологическом ряду жирных кислот, аминов, спиртов возрастает в 3,2 раза при переходе к каждому следующему гомологу:

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = \text{const} \approx 3,2 \quad (18)$$

Существует иная формулировка правила Дюкло–Траубе: возрастание длины цепи молекулы ПАВ в арифметической прогрессии приводит к увеличению её поверхностной активности в геометрической прогрессии.

Правило Дюкло–Траубе выполняется при следующих условиях:

1. При комнатной температуре.
2. При малых концентрациях ПАВ.
3. Только для полярных растворителей. В случае неполярных растворителей, правило становится обратным: с увеличением углеводородной цепи поверхностная активность падает в 3,2 раза при переходе к каждому последующему гомологу.
4. Правило соблюдается только для ПАВ с небольшой длиной углеводородного радикала **R**. (*до $n_c \leq 10$*)

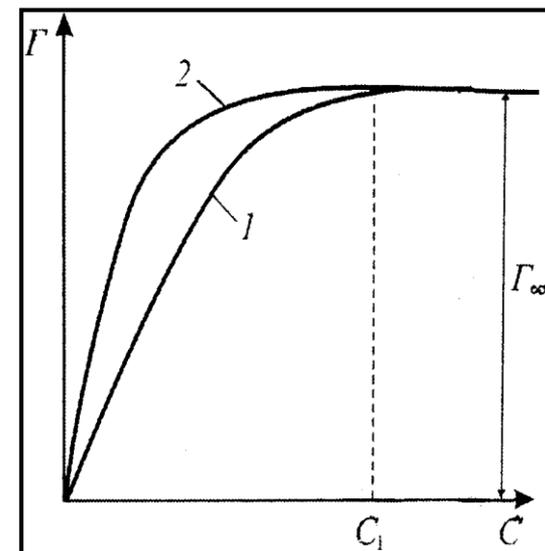
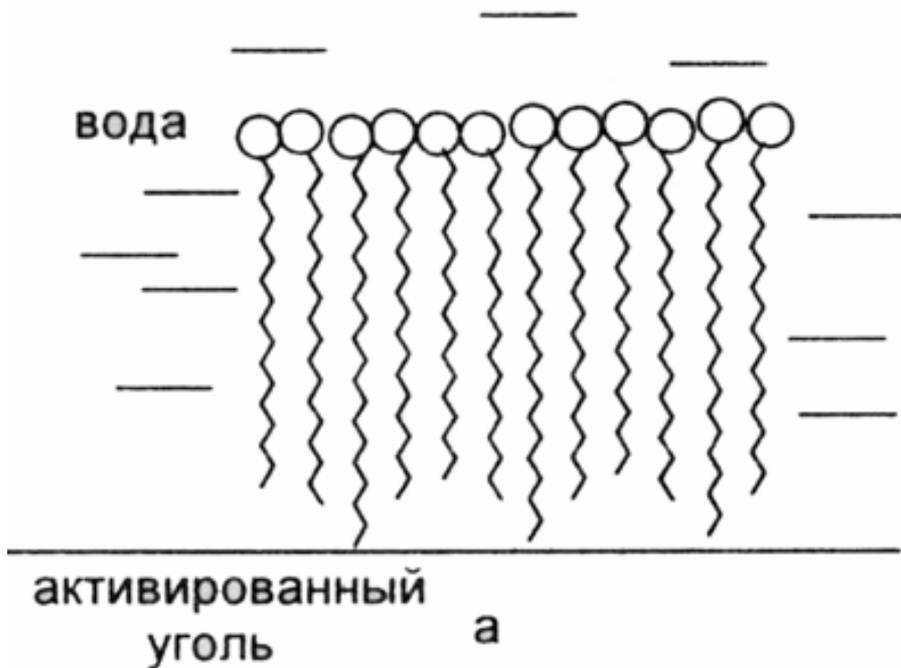


Рис. 9 Изотермы адсорбции для двух соседних членов гомологического ряда: кривая 1 – (n); 2 – (n+1)

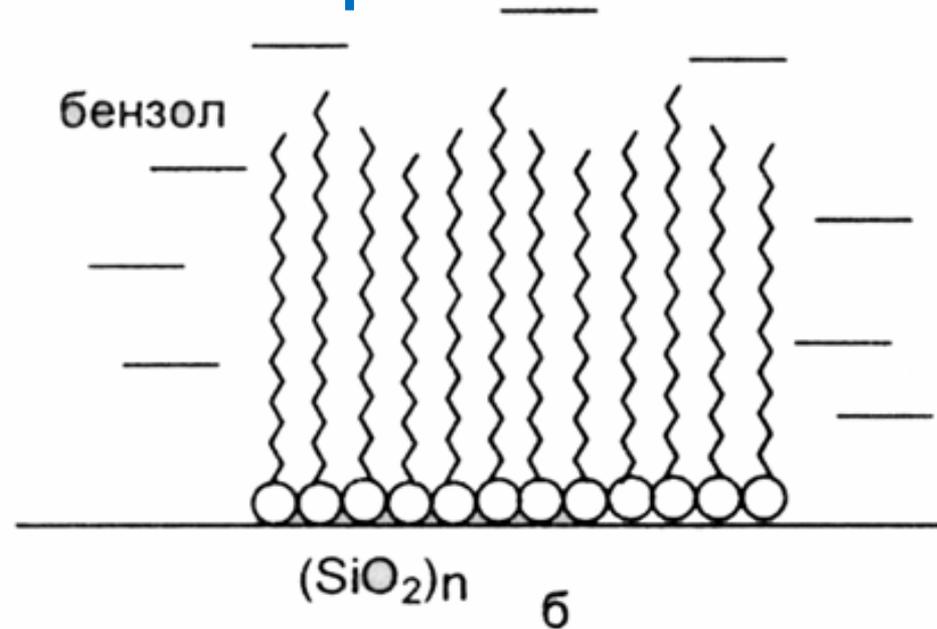
Правило Дюкло–Траубе.

Увеличение радикала на одну $-\text{CH}_2-$ группу увеличивает адсорбцию органических веществ в полярном растворителе в 3-3,5 раза.

Прямое правило

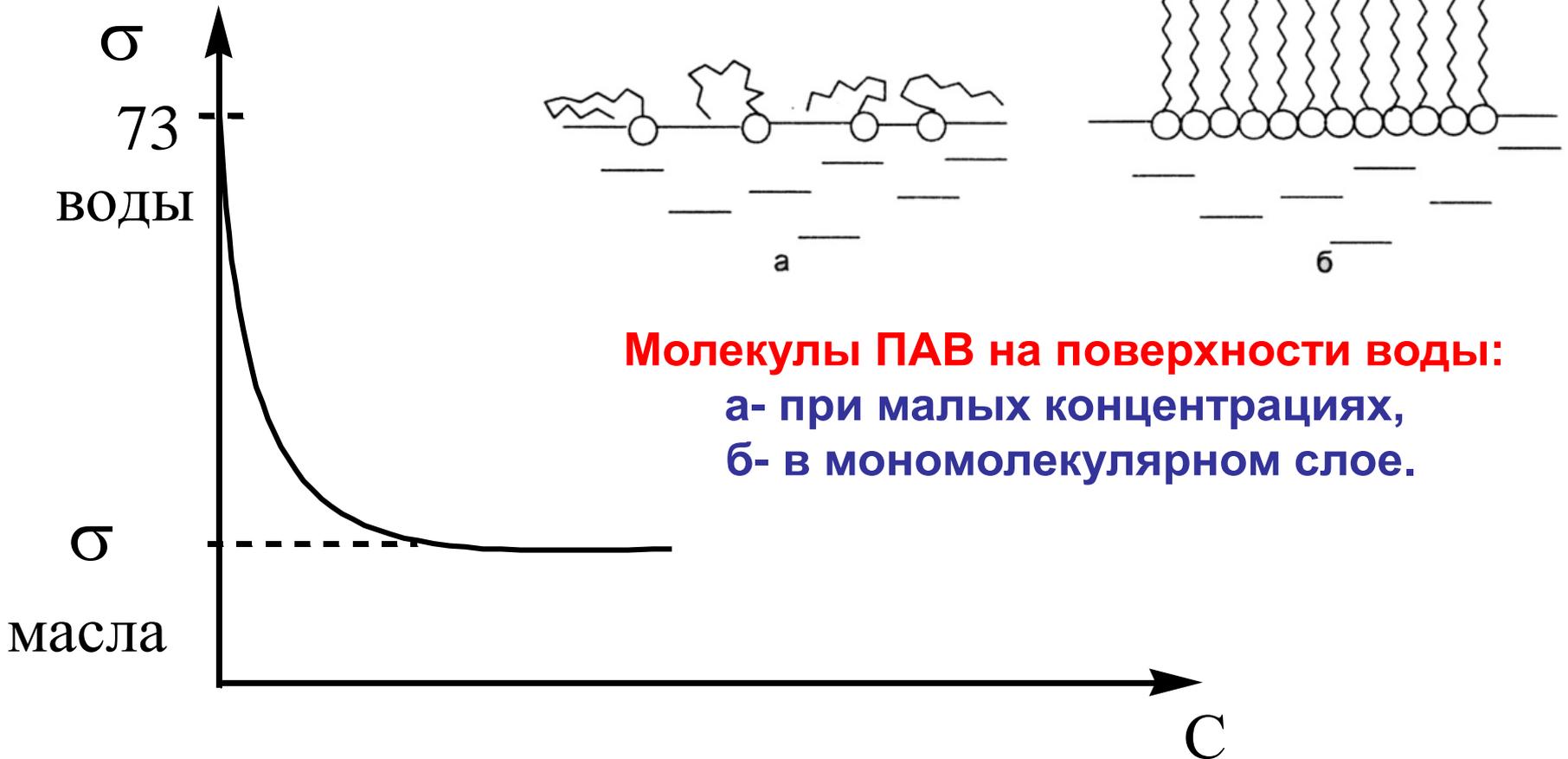


Обратное правило



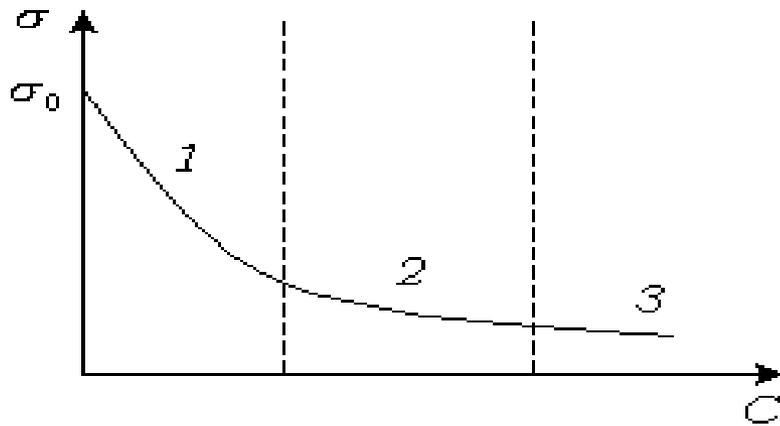
Адсорбция капроновой кислоты выше в $3^4=81$ раз, чем уксусной

**Связь σ с концентрацией.
Уравнение Гиббса**

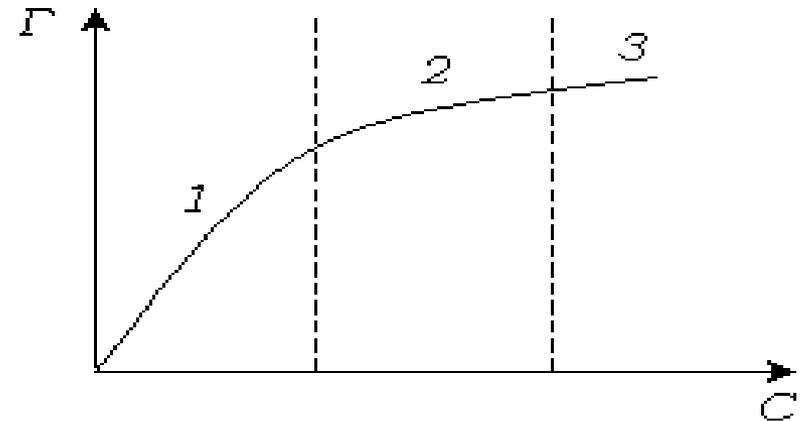


Молекулы ПАВ на поверхности воды:
а- при малых концентрациях,
б- в мономолекулярном слое.

ПОВЕДЕНИЕ ВЕЩЕСТВА НА ГРАНИЦЕ РАСТВОР - ГАЗ



а



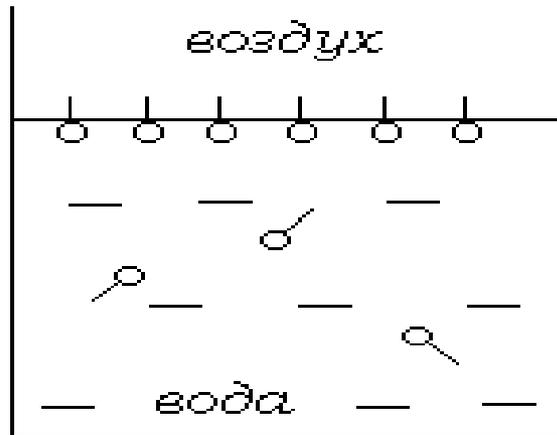
б

Изотермы поверхностного натяжения (а) и адсорбции (б).

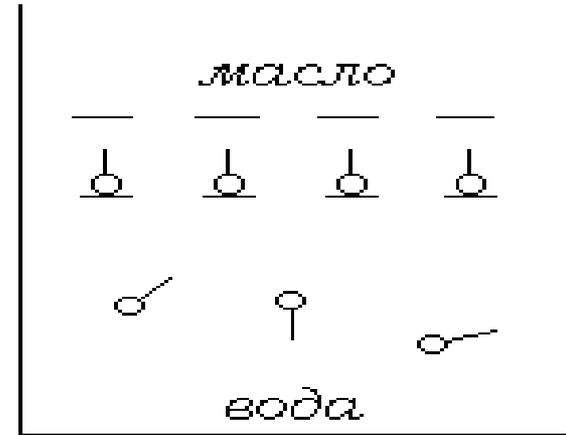
1
 $\sigma = \sigma_0 - K \cdot C$

2
 $\sigma = \sigma_0 - K^1 \cdot \ln C$

3
 $\sigma = const = \sigma_{ПАВ}$

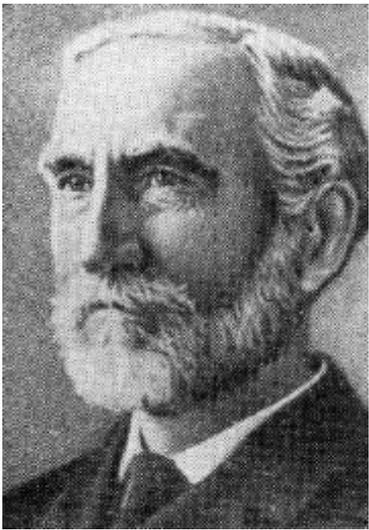


а



б

Расположение молекул ПАВ на границе воды с воздухом (а) и с маслом (б)



**ГИББС Джозайя
Уиллард
(11.02.1839-28.04.1903)**

**Заложил основы термодинамики
поверхностных явлений и
электрохимических процессов,
ввел понятие адсорбции.**

Уравнение Гиббса

$$\Gamma = - \frac{c_p}{RT} \frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$$

c_p - равновесная концентрация вещества, моль/л или кмоль/м³;

T - абсолютная температура;

$\Delta\sigma/\Delta c$ - поверхностная активность, Дж/м² или Н/м);

R - универсальная газовая постоянная
($8.31 \cdot 10^3$ Дж/кмоль·град).

Уравнение Гиббса

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{da}$$

Γ - количество адсорбированного вещества [моль/м²]

a - равновесная активность вещества в объеме раствора [моль/л]

R - универсальная газовая постоянная = 8,31 Дж/моль.град(К)

$\frac{d\sigma}{da}$ - поверхностная активность растворенного вещества.

$\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} > 0$ **$\Gamma < 0$, т.е. $\uparrow c \uparrow \sigma$ (ПИВ)**
C вещества в поверхностном слое **<** **C** вещества в объёме фазы

$\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} < 0$ **$\Gamma > 0$, т.е. $\uparrow c \downarrow \sigma$ (ПАВ)**
C вещества в поверхностном слое **>** **C** вещества в объёме фазы

Уравнение Гиббса для разбавленных растворов и идеальных газов

Для разбавленных растворов $a \sim c$

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$$

Γ - количество адсорбированного вещества [моль/м²]
 c - концентрация вещества в объеме раствора [моль/л]
 R - универсальная газовая постоянная = 8,31
Дж/моль.град(К)

Для газообразных веществ:

$$\Gamma = -\frac{p}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dp}$$

Γ - количество адсорбированного вещества [моль/м²]
 p - равновесное давление газа, Па
 R - универсальная газовая постоянная = 8,31
Дж/моль.град(К)

Поверхностная активность

Способность растворенного вещества изменять поверхностное натяжение – **поверхностная активность** (g)

Мера поверхностной активности:

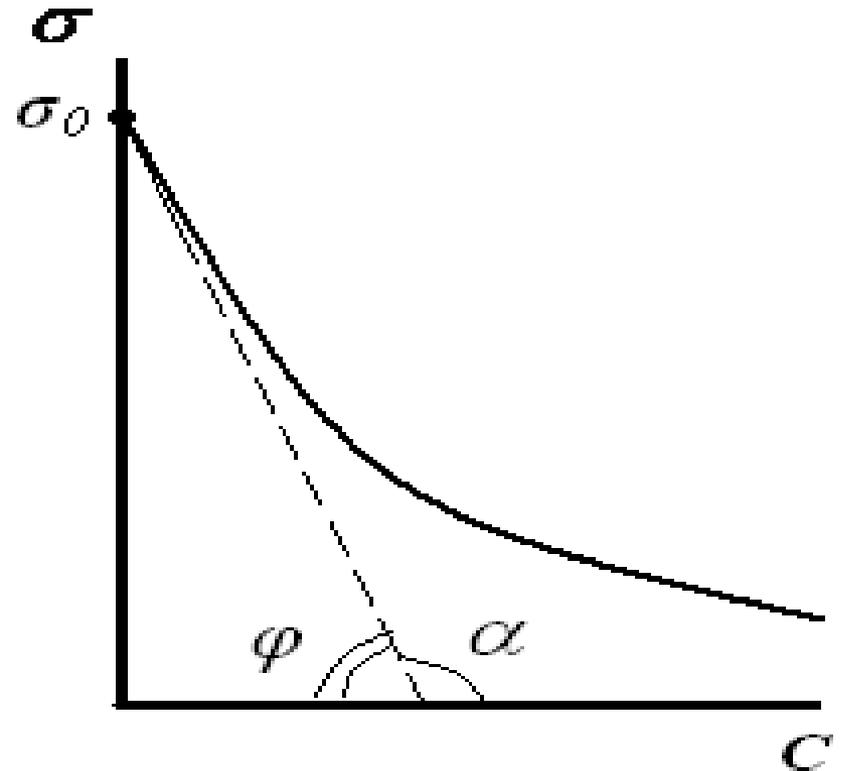
$$g = - \frac{d\sigma}{dc}$$

Поверхностная активность

Поверхностная активность (g) - способность вещества понижать поверхностное натяжение (Дж·м/моль, Н·м²/моль).

$$g = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial C}\right)_{C \rightarrow 0} = -\operatorname{tg} \alpha = \operatorname{tg} \varphi$$

$$\Gamma = \frac{C}{RT} g$$



ТИПЫ ВЕЩЕСТВ

ПАВ

ПИАВ

ПНВ

$$\frac{d\sigma}{dC} < 0 \quad \Gamma > 0$$

$$\Gamma < 0 \quad \frac{d\sigma}{dC} > 0$$

$$\Gamma = 0 \quad \frac{d\sigma}{dC} = 0$$

$$\sigma_{ПАВ} < \sigma_{p-ля}$$

$$\sigma_{ПИАВ} > \sigma_{p-ля}$$

$$\sigma_{p-ра} = \sigma_{p-ля}$$

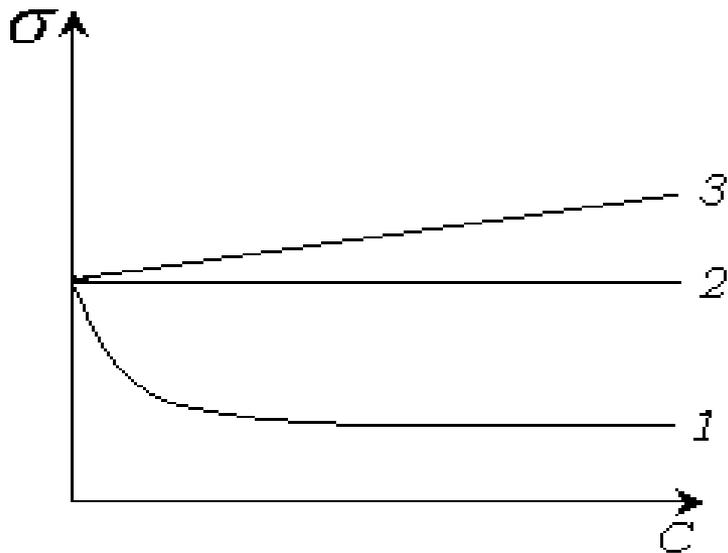
(мыло, спирты, карбоновые к-ты)

(электролиты)

(сахара)

Для кривой $\sigma = f(C)$ как убывающей функции характерна отрицательная первая производная, называемая поверхностной активностью.

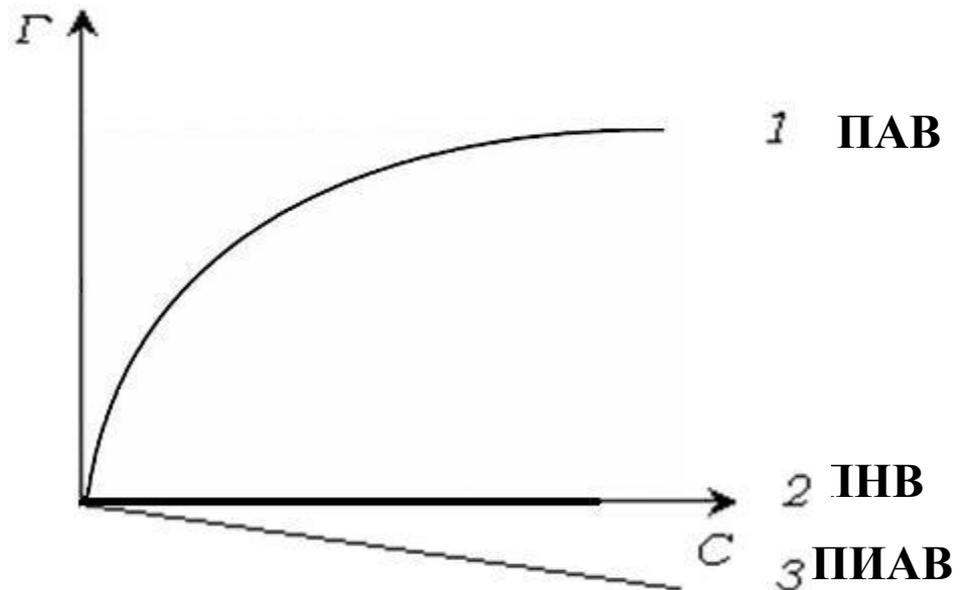
$$\left(\frac{d\sigma}{dC} \right)_{C \rightarrow 0} < 0$$



ПИАВ

ПНВ

ПАВ

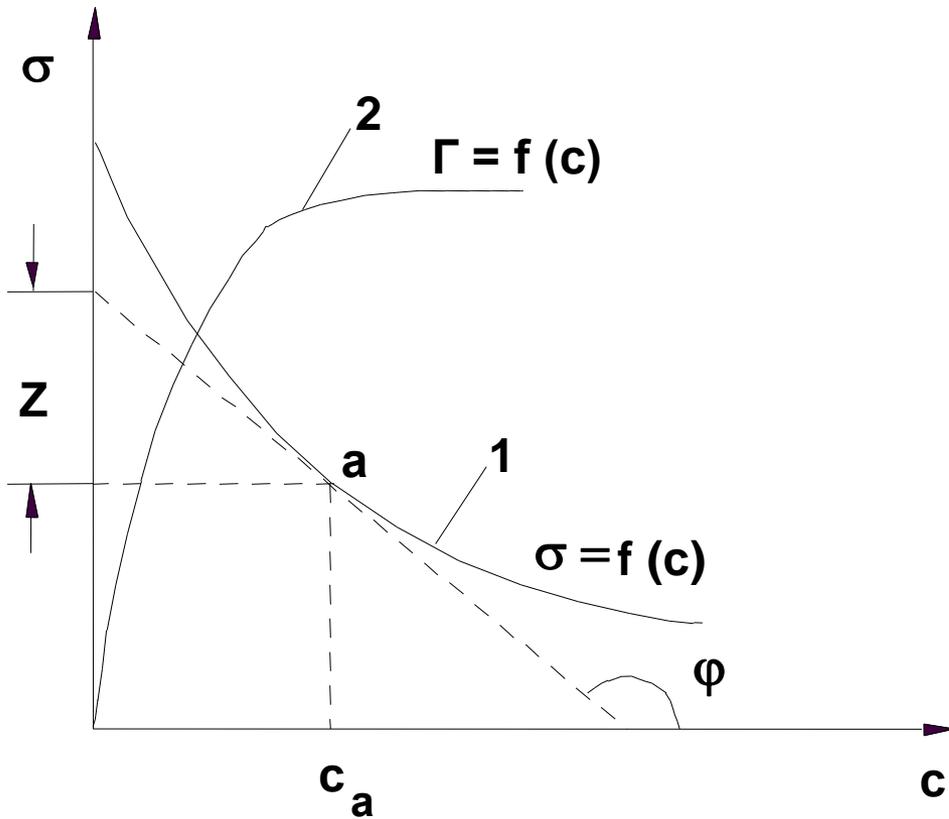


1 ПАВ

2 ПНВ

3 ПИАВ

Построение изотермы адсорбции графическим методом и определение характеристик поверхностного слоя



$$z = -c_a \operatorname{tg} \varphi = -c_a \frac{d\sigma}{dc}$$

$$\Gamma = \frac{z}{RT}$$

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max} k} + \frac{c}{\Gamma_{\max}}$$

$$S_{\text{мол}} = \frac{1}{\Gamma_{\max} N_A}$$

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

Построение изотермы адсорбции по изотерме поверхностного натяжения :
 1- изотерма поверхностного натяжения;
 2- изотерма адсорбции.

Вид изотермы поверхностного натяжения. Уравнение Шишковского

На изотерме поверхностного натяжения имеются три участка

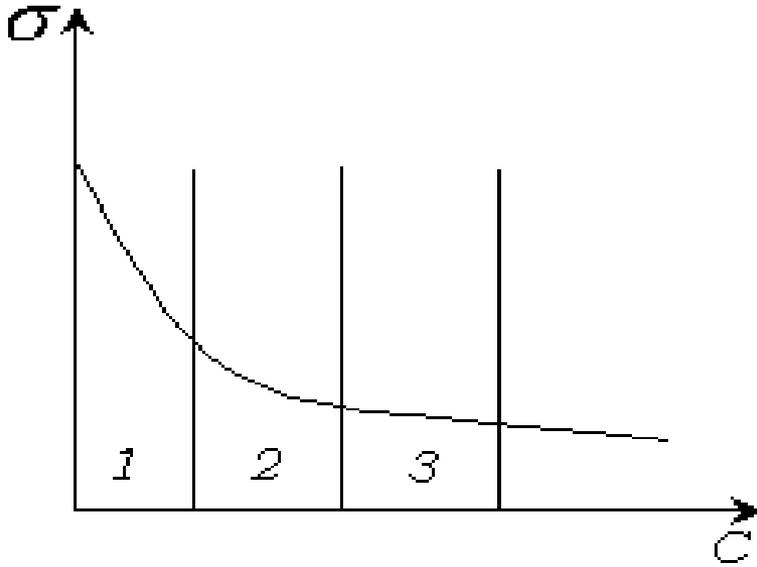
Первый и третий участок - прямые, а второй характеризуется логарифмической зависимостью σ от C . Для этого участка польский ученый *Шишковский в 1908 г.* предложил эмпирическое уравнение:

$$\Delta = \sigma_0 - \sigma = \sigma_0 \cdot B \cdot \ln\left(\frac{C}{A} + 1\right)$$

где C - концентрация ПАВ,

$\frac{1}{A}$ - удельная капиллярная постоянная, характерная для каждого ПАВ,

B - гомологическая константа



Эмпирическое уравнение Б.А.Шишковского

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = B \ln(1 + AC)$$

B - константа для всего гомологического ряда,

A - константа для данного ПАВ.

$$\frac{d(\sigma_0 - \sigma)}{dC} = \frac{d[B \ln(1 + AC)]}{dC}$$

$$-\frac{d\sigma}{dC} = B \cdot \frac{1}{1 + AC} \cdot A$$

$$-\frac{d\sigma}{dC} = \frac{AB}{1 + AC}$$

Уравнение Шишковского в дифференциальной форме

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right) = -\frac{C}{RT} \cdot \left(-\frac{BA}{1+AC} \right) = \frac{B}{RT} \cdot \frac{AC}{1+AC}$$

$$A = K, \quad B = \Gamma_{\infty} RT.$$

Физический смысл констант уравнения Шишковского

- константа ***B*** определяет предельную адсорбцию (независимо от длины углеводородного радикала в гомологическом ряду, каждая молекула занимает одну и ту же площадь в поверхностном слое);
- константа ***A*** - равновесный характер адсорбции (константа равновесия).

При малых C :
$$\ln\left(\frac{C}{A} + 1\right) \approx \frac{C}{A}$$

по формуле разложения в ряд уравнение принимает вид:

$$\sigma_0 - \sigma = \sigma_0 \cdot B \cdot \frac{C}{A}$$

т. е. описывает первый прямолинейный участок. После дифференцирования

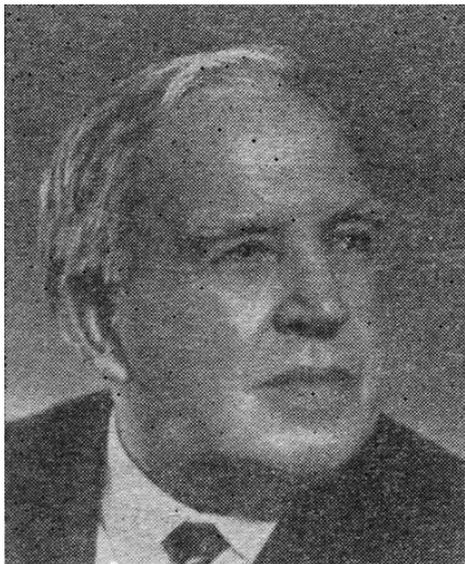
$$-d\sigma = \sigma_0 \cdot B \cdot \frac{1}{A} \cdot dC ; \quad -\frac{d\sigma}{dC} = \sigma_0 \cdot \frac{B}{A} ,$$

т. е. можно определить поверхностную активность.

Для определения констант уравнения Шишковского рассмотрим второй участок изотермы поверхностного натяжения. При *больших C* можно *пренебречь единицей*, и тогда

$$\sigma_0 - \sigma = \sigma_0 \cdot B \cdot \ln \frac{C}{A}$$

Это уравнение прямой линии в координатах $\sigma - \ln C$



**Ребиндер Петр
Александрович**

(3.10.1898 – 12.07.1972)

H_2O CH_3COOH
УГОЛЬ

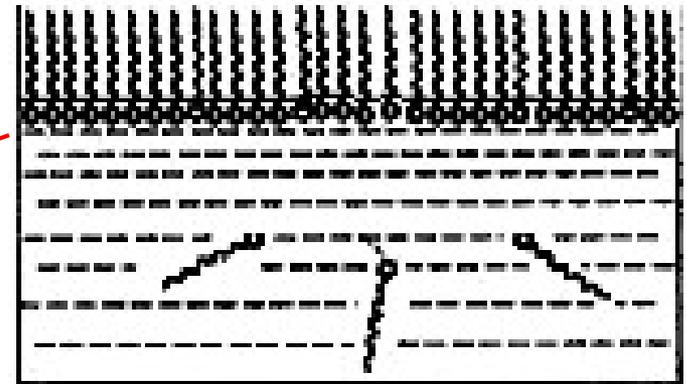
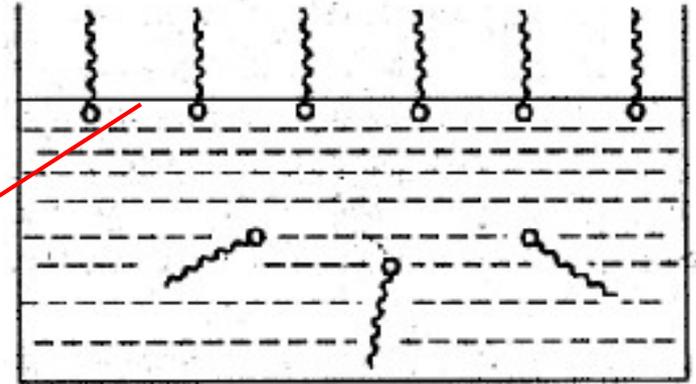
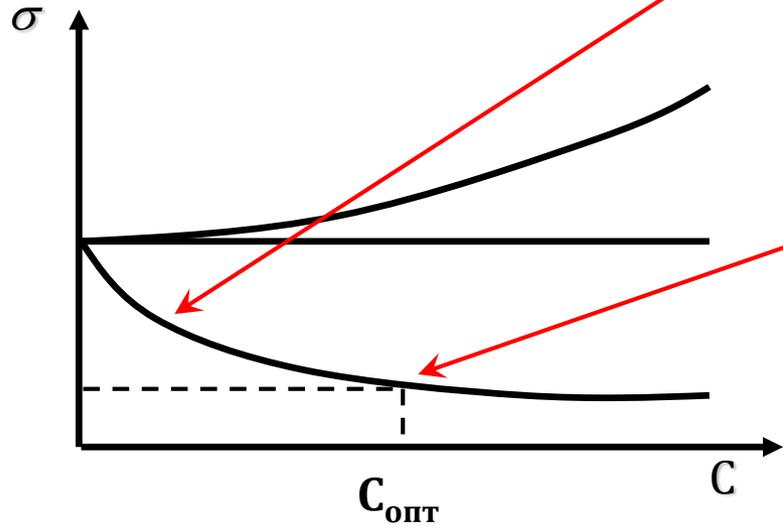
С 1942 г. заведовал кафедрой коллоидной химии Московского университета. Изучал влияние адсорбционных слоев на свойства дисперсных материалов, явления смачивания, а также структурообразования. Исследовал ПАВ, закономерности образования и стабилизации пен и эмульсий.

Правило Ребиндера

*В первую очередь из растворов адсорбируются вещества **полярность** которых **ближе** к **полярности** адсорбента*
(с наименьшей диэлектрической проницаемостью)

ϵ угля = 1 < ϵ уксусной к-ты = 6 < ϵ воды = 81

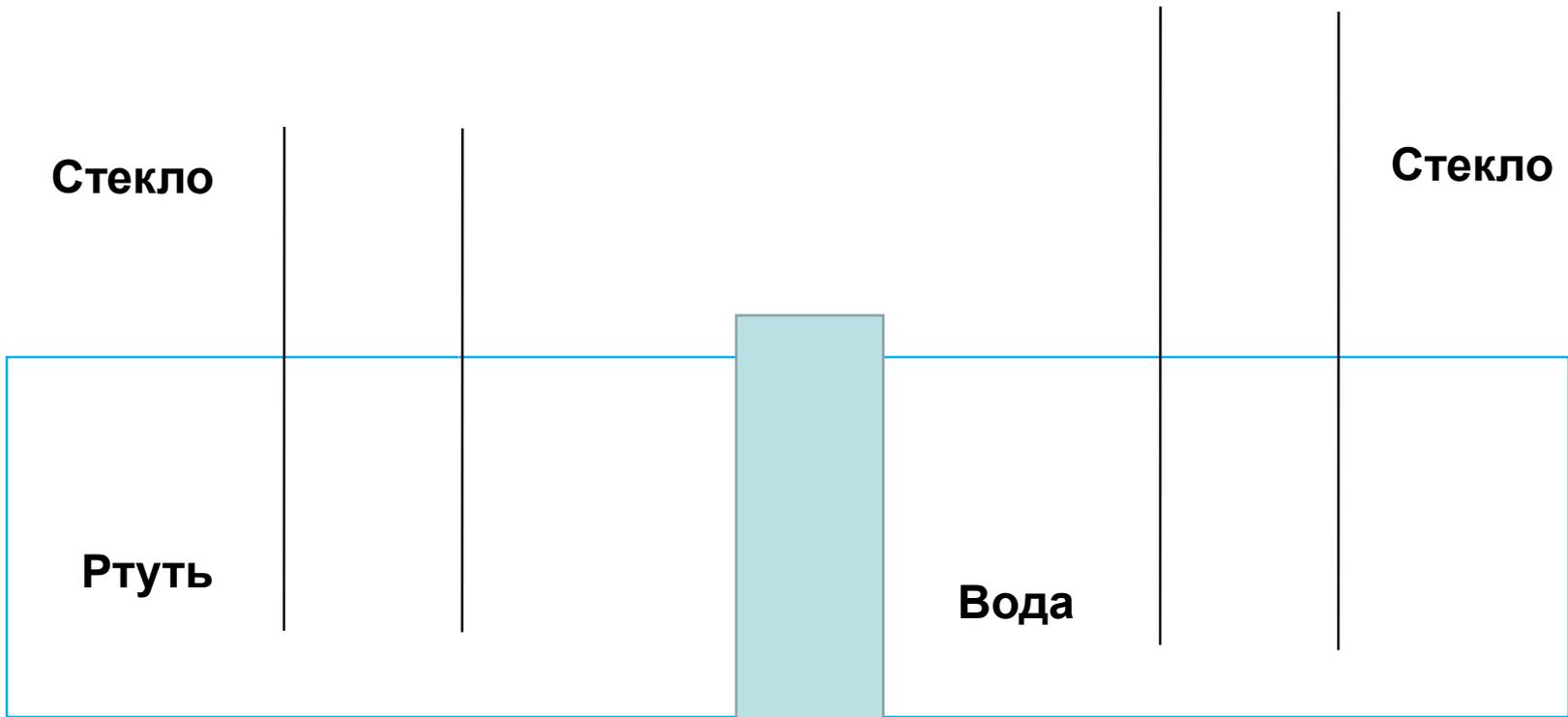
В результате уменьшается $\Delta\Pi$ для соседних фаз, что, по правилу Ребиндера, приводит к снижению σ .



После образования монослоя **(частокол Ленгмюра)**, т.е. при достижении $C_{\text{опт}}$, σ **не** изменяется.

КАПИЛЛЯРНОСТЬ

капиллярный эффект — физ. явление, заключающееся в способности жидкостей изменять уровень в узких трубках, каналах и порах.



КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ – СОВОКУПНОСТЬ ЯВЛЕНИЙ, ОБУСЛОВЛЕННЫХ ДЕЙСТВИЕМ МЕЖФАЗНОГО ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ СРЕД.

На искривлённых жидких пов-стях пов-ное натяжение (уд. своб. пов-ная энергия) σ , вызывает возникновение **добавочного давления**, направленного в сторону фазы, по отношению к к-рой пов-сть **вогнута**.

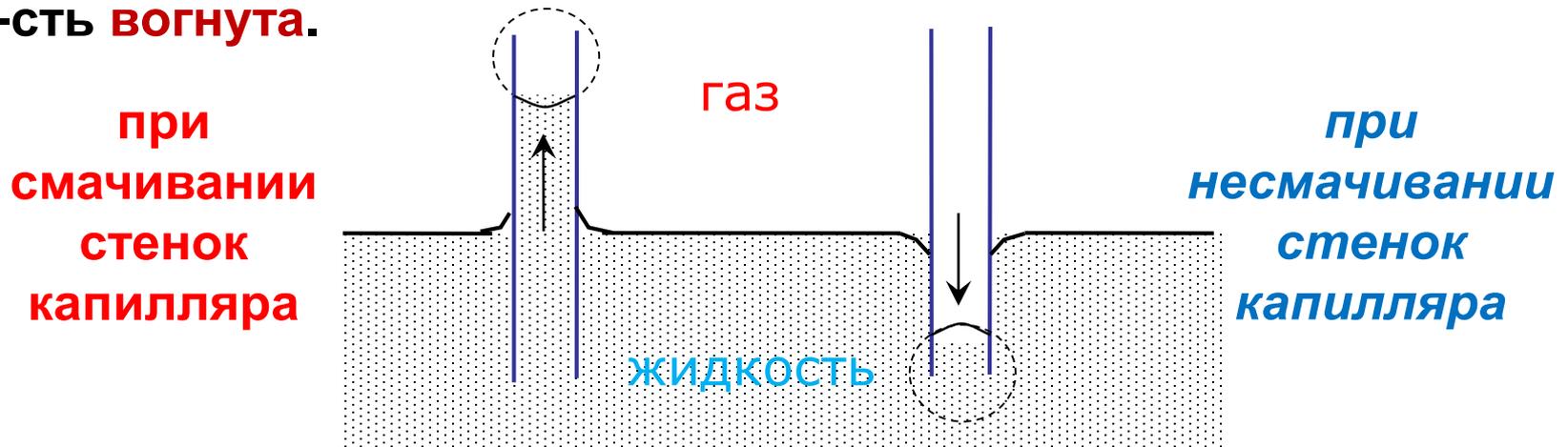


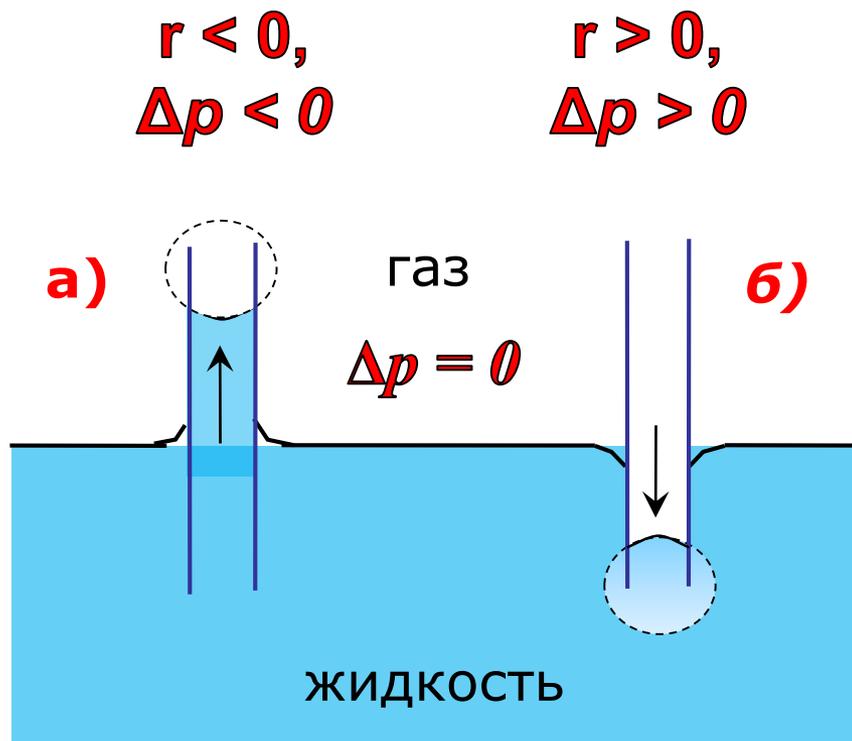
Рис. Явление капиллярности.

Изменение **формы** и **уровня** жидкости в капилляре

РАЗНОСТЬ ДАВЛЕНИЙ, ВОЗНИКАЮЩАЯ ПО ОБЕ СТОРОНЫ ИСКРИВЛЁННОЙ ПОВ-СТИ ЖИДКОСТИ, – ЭТО КАПИЛЛЯРНОЕ (ИЛИ ЛАПЛАСОВО) ДАВЛЕНИЕ.

Капиллярное давление – причина ряда важнейших капиллярных явлений.

При смачивании обр-ся **вогнутый** мениск и **отрицательное** капиллярное давление, компенсируется **подъёмом** жидкости в капилляре или всасыванием.



При несмачивании обр-ся **выпуклый** мениск и **положительное** капиллярное давление компенсируется **опусканием** жидкости в капилляре.

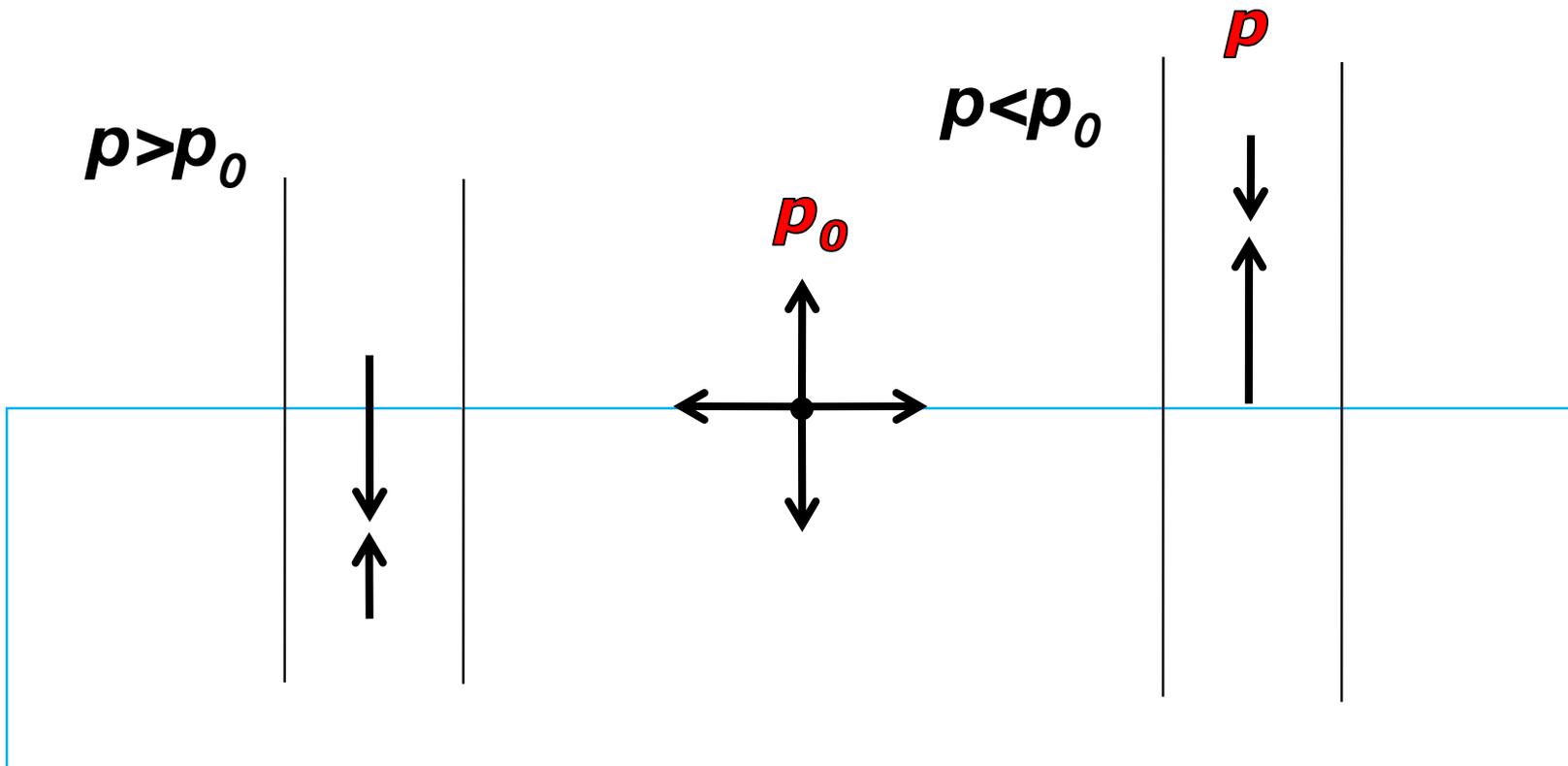
Рис. Явление капиллярности.

Изменение формы и уровня жидкости в капилляре:

- а) смачивание стенок капилляра: **поднятие и всасывание**;
- б) несмачивание: **опускание и выталкивание** жидкостей

Капиллярное давление в зави-сти от **формы** пов-сти жидкости влияет на **давление насыщенного пара (p)**.

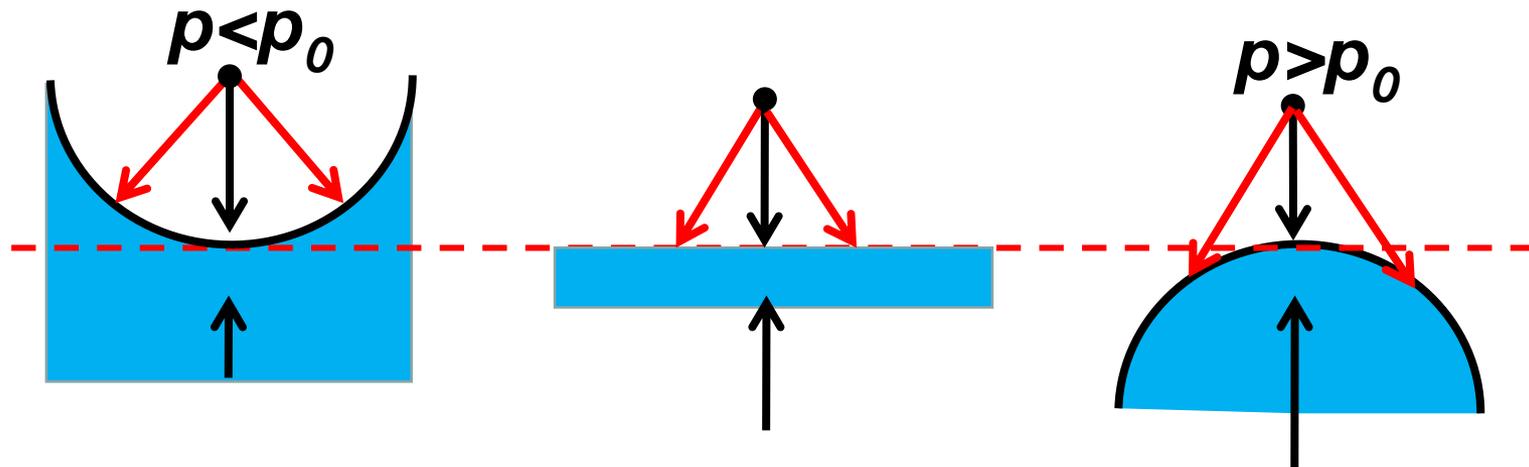
$$P_{(r>0)} > P_{0(r=\infty)} > P_{(r<0)}$$



уравнение Кельвина (Томсона)

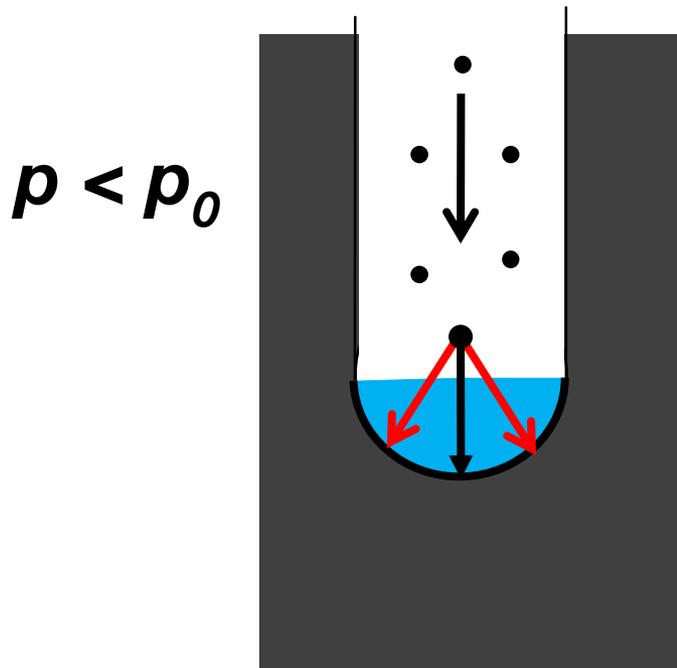
$$\ln \frac{p}{p_0} = \pm \frac{2\sigma V_m}{RT r} \quad r = \pm \frac{2\sigma V_m}{RT \ln(p/p_0)}$$

Ур-ние Кельвина (Томсона), как и ур-ние Лапласа, явл-ся основным ур-нием в физике и химии пов-ных явлений.



Следствия из анализа ур-ния:

1. Более низкое давление насыщ. пара над вогнутой пов-стью кроме **изменение уровня мениска жидкости в капилляре** явл-ся причиной **капиллярной конденсации** (тоже капиллярное явление).

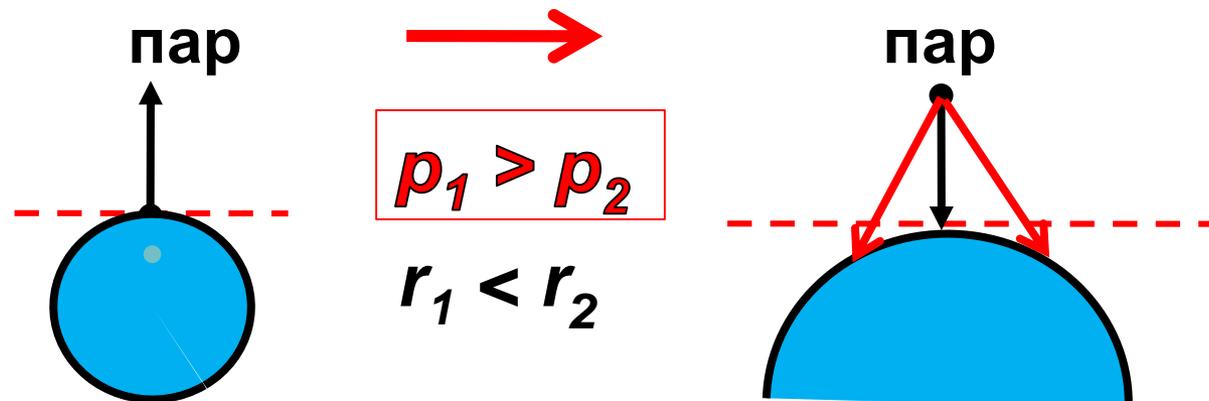


$$P_{(r>0)} > P_{0(r=\infty)} > P_{(r<0)}$$

капиллярная конденсация

2. Изотермическая перегонка (переконденсация).

Чем **меньше** капля, тем больше давление её насыщенного пара и тем **менее устойчиво** её состояние. При наличии капель различных размеров (полидисперсная система) давление насыщ. пара над ними различно. Поэтому мелкие капли, обладая бóльшим давлением пара, испаряются; а из пара могут конденсироваться на пов-сти более крупных частиц и на плоской поверхности. Любая полидисп. система ТД неравновесна и неустойчива.



**изотермическая перегонка
(переконденсация)**

3. Для дисперсных систем: **твёрдая фаза – раствор**, получено схожее уравнение (В. Оствальд, Г. Фрейндлих):

$$\ln \frac{c}{c_0} = \frac{2\sigma V_m}{RT r}$$

или

$$r = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln c/c_0}$$

где c_0 – концентрация насыщенного раствора (растворимость) вещества,
 c – концентрация в-ва в р-ре, равновесном с кристалликами размера r .

Уравнение **Оствальда-Фрейндлиха** показывает, что **при растворении высокодисперсного вещества можно получить раствор с концентрацией выше обычной растворимости.**

Мерой растворимости твердых веществ является концентрация насыщенного раствора.

В - во	r, мкм	Р-мость, ммоль/л	$\sigma_{т-ж}$ Дж/м ²
BaSO ₄	2	15,3	1250·10 ⁻³
	0,3	18,2	

Хотя поверхность кристаллов – это **совокупность** плоских граней, но поверхностные молекулы также несут избыточную энергию.

Термодинамическая неравновесность таких систем вызывает **перекристаллизацию** вещества – рост крупных кристаллов в пересыщенном растворе за счёт растворения мелких (выращивание кристаллов).

Роль капиллярных явлений в природе и технике



- В деревьях по капиллярам влага из почвы поднимается до вершин деревьев, где через листья испаряется в атмосферу ($r=0,01$ до $0,3$ мм)
- **В организме человека примерно 150 миллиардов капилляров (если их все вытянуть в одну линию, то ею можно опоясать земной шар по экватору два с половиной раза)**
- В почве имеются капилляры, которые тем уже, чем плотнее почва. Ранняя вспашка земли разрушает их, тем самым сохраняя подпочвенную влагу
- В быту капиллярные явления используют в фитилях, промокательной бумаге
- В строительстве; чтобы не сырела кирпичная стена, между фундаментом и стеной прокладывают вещество не имеющее капилляров
- В бумажной промышленности; при изготовлении писчей бумаги ее пропитывают специальным составом закупоривающим капилляры