

**Модуль 2. ФІЗИКО – ХІМІЯ
ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ
ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ**

ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 5.

Фізико – хімія поверхневих явищ

Поверхневі явища. Адсорбція

План.

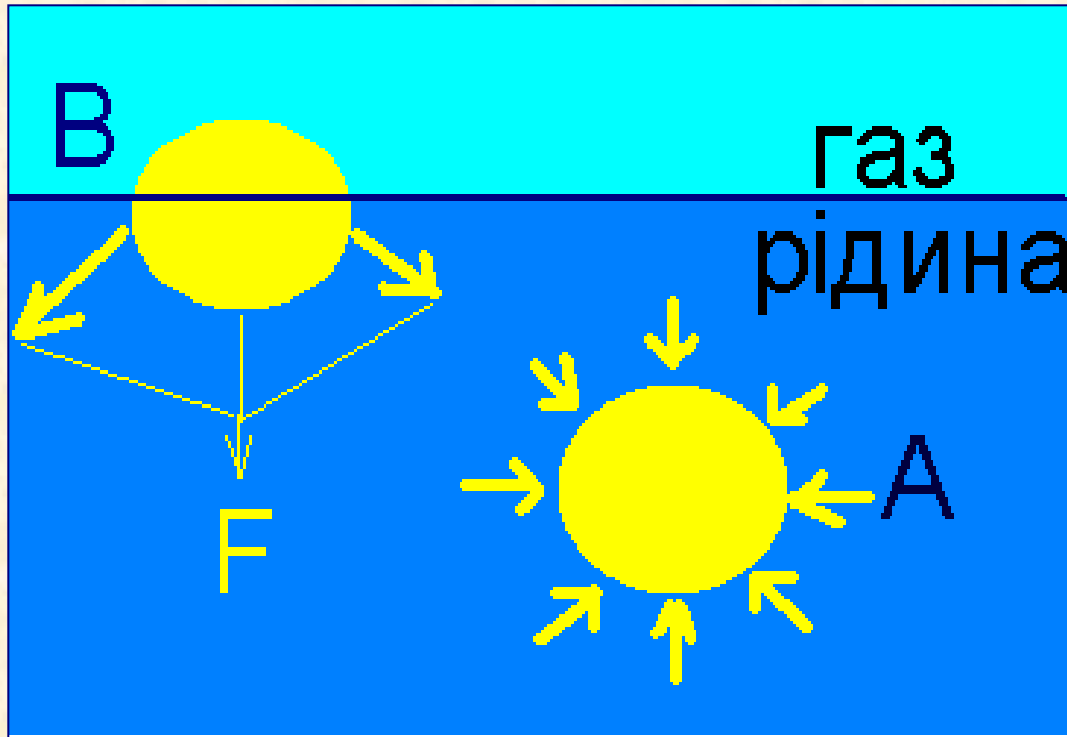
1. Поверхневі явища
2. Поверхнева енергія. Поверхневий натяг.
3. Класифікація сорбційних процесів
4. Адсорбція. Основні поняття та визначення. Фундаментальне рівняння адсорбції Гіббса
5. Адсорбція на межі тверде тіло—газ

Поверхневі явища

-явища, пов'язані з особливими властивостями поверхневого шару — перехідної області на межі двох фаз.

Міжфазні поверхні існують тільки в гетерогенних системах, де є рідка або тверда фаза

ПОВЕРХНЕВА ЕНЕРГІЯ



Поверхнева енергія - надлишковий запас енергії молекул поверхневого шару порівняно з молекулами у середині фази.

Чим більша величина поверхні, тим більша її поверхнева енергія.

*Кількісна характеристика
поверхневої енергії рідини*

σ

фізичний зміст

коефіцієнт
поверхневого
натягу

робота, яку необхідно виконати
при перетворенні 1 м² поверхні

$$\sigma = W / S$$

$$[\sigma] = \text{Дж/м}^2 = \text{Н/м}$$

$$- dW = \sigma \cdot dS$$

Міжфазний натяг на межі двох незмішуваних рідин можна розрахувати за *правилом Антонова*

$$\sigma_{p-p} = \sigma_{p-g}^{(1)} - \sigma_{p-g}^{(2)}$$

Де σ_{p-p} — поверхневий натяг на межі поділу між насиченими розчинами рідин;

σ_{p-g}^1 — поверхневий натяг на межі з газом (повітрям) насиченого розчину рідини 2 у рідині 1;

σ_{p-g}^2 — поверхневий натяг на межі з газом (повітрям) насиченого розчину рідини 1 у рідині 2.

З термодинаміки: будь-яка гетерогенна система прагне зменшити до мінімуму поверхневу енергію $G^s = \sigma \cdot S$ ($p, T = \text{const}$).

Наявність у міжфазних шарів надлишкової вільної енергії приводить до поверхневих явищ:

явища, пов'язані із зміною складу поверхневого шару

адсорбція

явища, зв'язані із зміною форми поверхні поділу

змочування, адгезія

Сорбція

- Сорбція (поглинання) - зміна концентрації одного або декількох компонентів у гетерогенній системі.
- Сорбент - речовина, яка поглинає

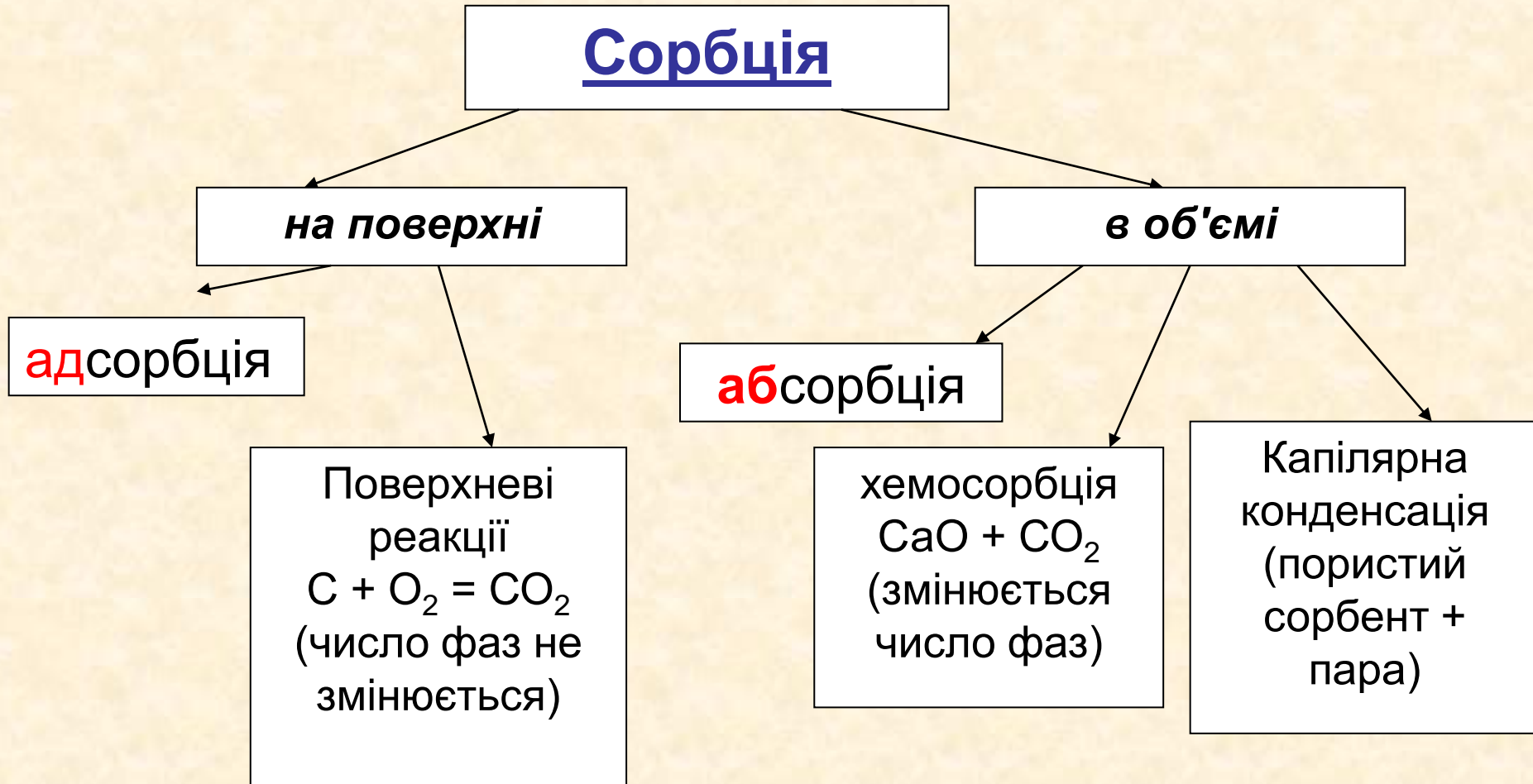
Наприклад:

тверді сорбенти — *активоване вугілля, силікагель;*

рідкий сорбент — *краплі емульсії;*

газоподібний сорбент — *бульбашки піни.*

Класифікація сорбційних процесів



АДСОРБЦІЯ

Адсорбція - процес самодовільної зміни концентрації компонента у поверхневому шарі, порівняно із об'ємом фази.

Адсорбент - речовина, на поверхні якої проходить адсорбція.

Адсорбтив (адсорбат) - речовина, концентрація якої змінюється у поверхневому шарі

Розрізняють адсорбцію :

Г – істинна адсорбція (Гіббс) - це різниця між фактичною кількістю адсорбтиву в об'ємі поверхневого шару площею 1 м^2 та кількістю його у такому ж об'ємі фази, при умові, що біля міжфазної межі концентрація адсорбтиву не змінюється.

A (або a) - абсолютна адсорбція -
кількість адсорбтиву, що міститься
в об'ємі адсорбційного шару і
припадає на одиницю поверхні
адсорбенту (для пористих твердих
адсорбентів до одиниці маси
адсорбенту), (моль/кг).

Значення $A \neq \Gamma$:

A - це загальна кількість адсорбтиву в поверхневому шарі

Γ — надлишок адсорбтиву в цьому шарі порівняно з об'ємом фази.

При адсорбції газів, а також речовин із розведених розчинів можна вважати

$$A \approx \Gamma.$$

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦІЇ

Адсорбція - процес :

1) **самодовільний.**

$$\Delta G_p < 0,$$

$$\Delta F_v < 0.$$

2) **екзотермічний**

$$\Delta H < 0$$

3) **супроводжується зниженням ентропії**

$$\Delta S < 0.$$

РІВНЯННЯ ІЗОТЕРМИ АДСОРБЦІЇ ГІББСА

рівняння Гіббса

у реальному розчині:

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

у розведених розчинах ($a \approx c$):

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

для ідеальних газів

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

П. О. Ребіндер (1924) запропонував величину

$$\frac{d\sigma}{da}$$

поверхнева активність



міра здатності речовини
знижувати вільну
поверхневу енергію на
даній межі поділу.

поверхнево-активні

речовини.



зменшують поверхневий натяг на межі поділу фаз

поверхнево-інактивні

речовини



збільшують поверхневий натяг на межі поділу фаз із збільшенням концентрації

АДСОРБЦІЯ НА МЕЖІ ТВЕРДЕ ТІЛО—ГАЗ

Тверді тіла мають:

**енергетично
неоднорідну поверхню**

**певний запас вільної
поверхневої енергії**

*знижується
внаслідок*

адсорбції речовин

**Таким чином, на поверхні твердого тіла
можуть адсорбуватись речовини, які
знижують його поверхневий натяг.**

При адсорбції газу на поверхні може проходити :

фізична адсорбція

- відбувається внаслідок дії міжмолекулярних сил
- виражена слабо,
- відбувається спонтанно і оборотно.
- при $\uparrow T$ швидкість зменшується.

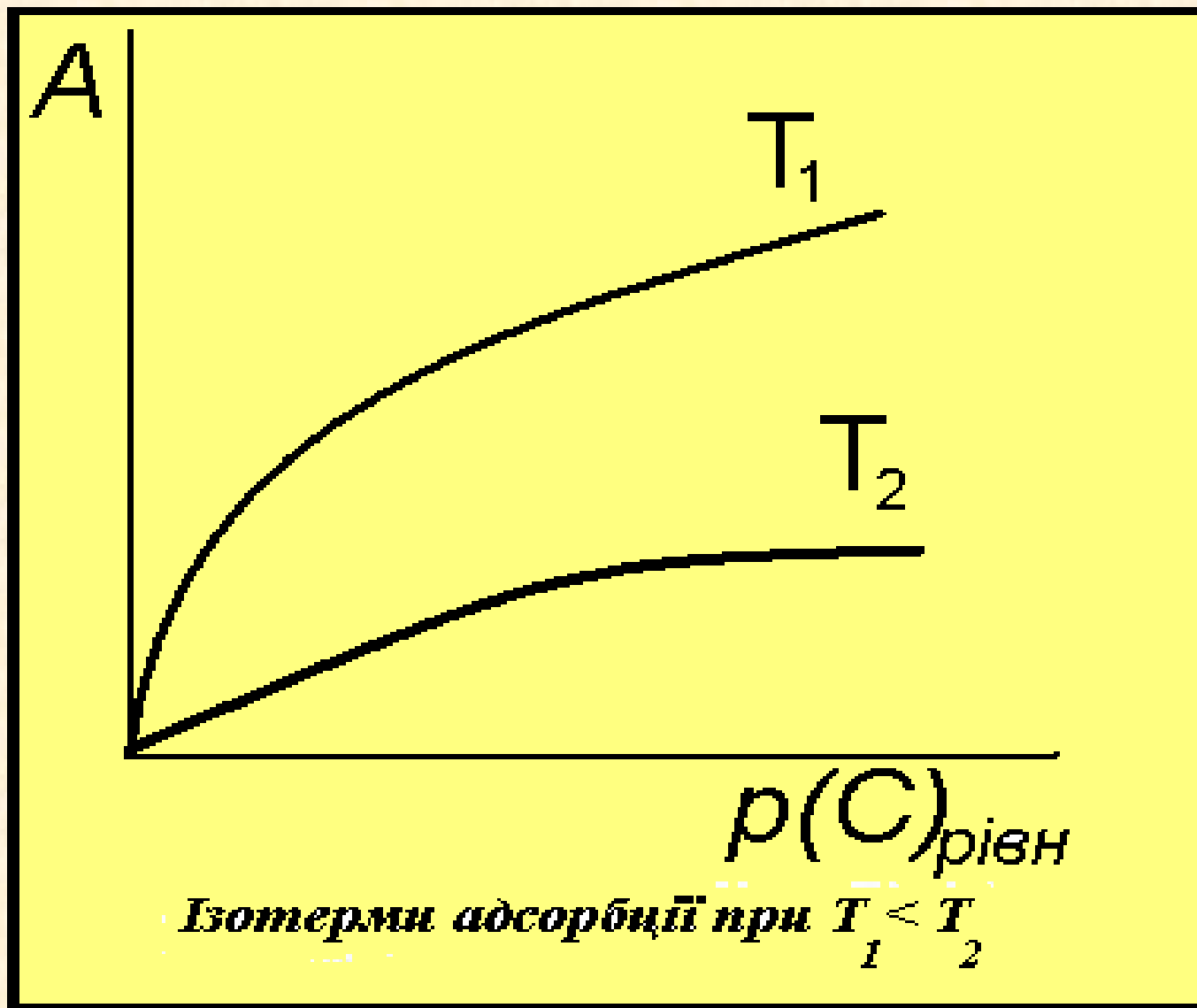
хімічна адсорбція (хемосорбція)

- виражена сильно,
- необоротна,
- виникає хімічний зв'язок між адсорбентом і адсорбтивом
- при $\uparrow T$ швидкість збільшується.

Теорії адсорбції

Основне завдання теорії адсорбції -
знаходження залежності між
величиною адсорбції та
температурою T і тиском P (або
концентрацією C):

ізотерма адсорбції ($T = const$)



Рівняння Фрейндліха :

Для адсорбції **газу** на твердому адсорбенті

$$A = \frac{x}{m} = k p^{1/n}$$


x — кількість адсорбованої речовини;
 m — маса адсорбенту;
 p — рівноважний тиск газу в системі;
 $k, 1/n$ — константи.

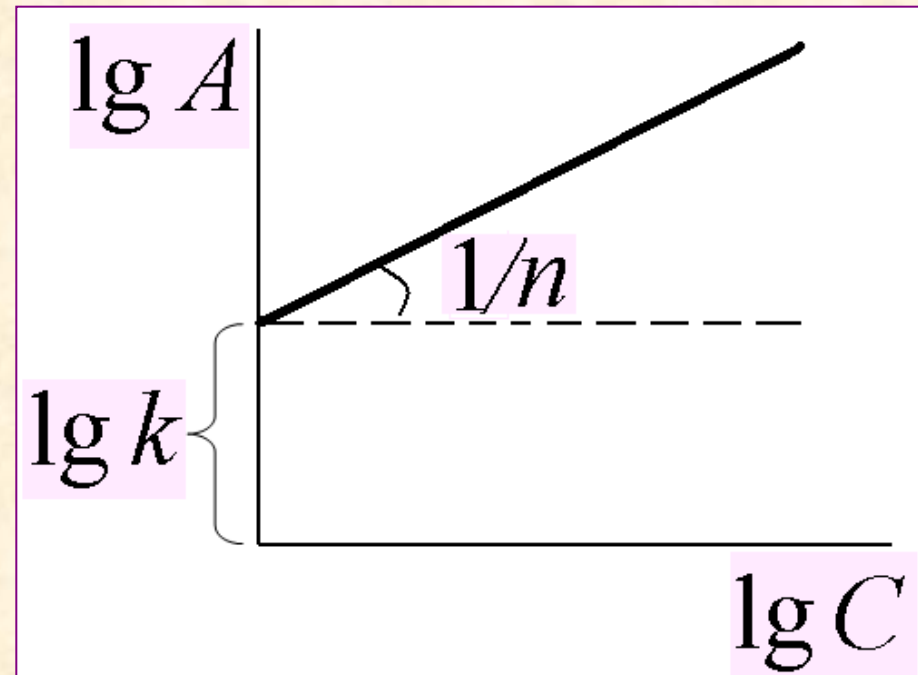
Для адсорбції із **розчину** на твердому адсорбенті

$$A = \frac{x}{m} = k c^{1/n}$$

Лінійна форма рівняння Фрейндліха:

$$\lg A = \lg k + \frac{1}{n} \lg C$$

$$y = b + kx$$




Теорія Ленгмюра

основні положення теорії:

- Адсорбція локалізована на адсорбційних центрах з утворенням мономолекулярного шару.***
- Адсорбційні центри - енергетично еквівалентні.***
- Адсорбовані молекули не взаємодіють одна з одною.***
- Адсорбція - оборотний процес.***

Рівняння ізотерми мономолекулярної адсорбції Ленгмюра

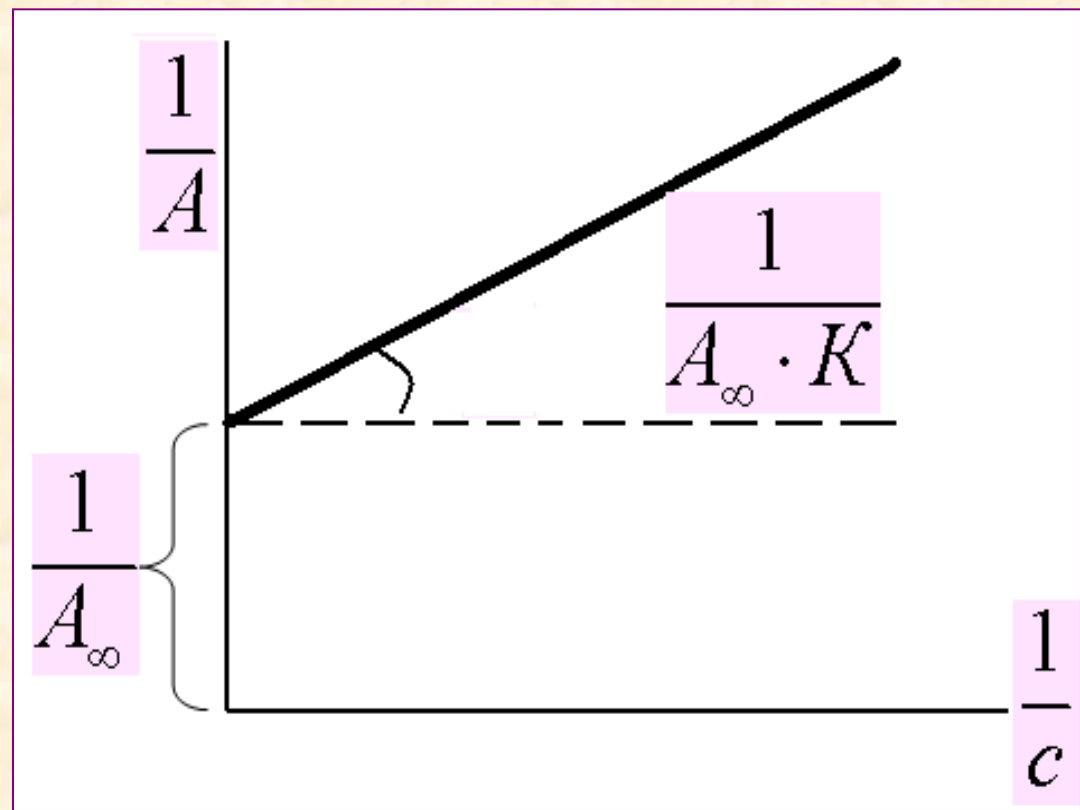
$$A = A_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc}$$

A_{∞} - (граничне значення адсорбції) - кількість адсорбтиву, адсорбованого одиницею маси (або одиницею площі) адсорбенту, що відповідає повному заповненню всіх активних центрів.

Лінійна форма рівняння Ленгмюра:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{c}$$

$$y = b + kx$$



КОГЕЗІЯ ТА АДГЕЗІЯ

Когезія (зчеплення) - взаємодія молекул, атомів, іонів всередині однієї фази

Для рідин та багатьох твердих тіл когезійні сили - це міжмолекулярна (ван-дер-ваальсова) взаємодія

Когезію характеризують параметри:

- енергія кристалічної решітки,
- внутрішній тиск,
- температура кипіння та ін.

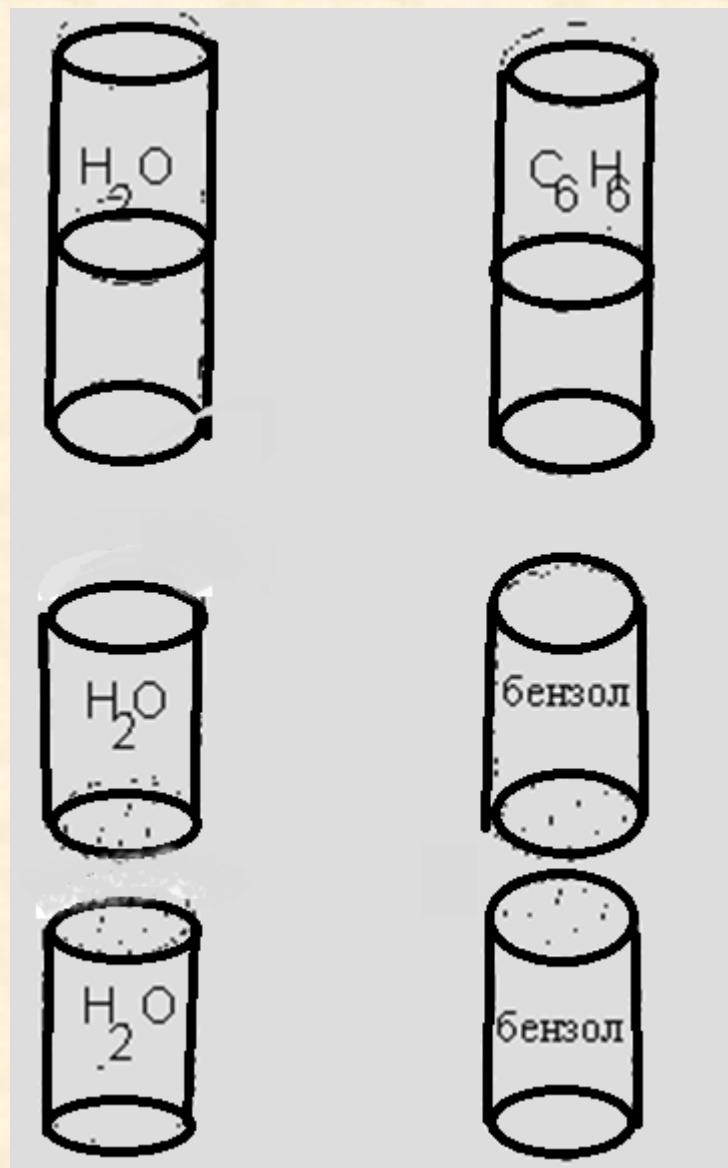
Робота когезії - кількісна

характеристика, яка визначається витратою енергії на оборотний ізотермічний розрив тіла по перерізу, рівному одиниці площі

$$W_c = 2 \sigma$$

W_c - когезійна міцність, або міцність на розрив (оборотний).

Ця робота витрачається на подолання сил зчеплення між однорідними молекулами



Адгезія- молекулярне притягання між молекулами двох рідин, що не змішуються або двох різнорідних твердих фаз, що зтикаються



Робота адгезії - робота, витрачена на подолання сил зчеплення між молекулами двох взаємно нерозчинних рідин на одиниці площі

$$W_a = \sigma_{\text{вода-повітря}} + \sigma_{\text{бензол-повітря}} - \sigma_{\text{вода-бензол}}$$

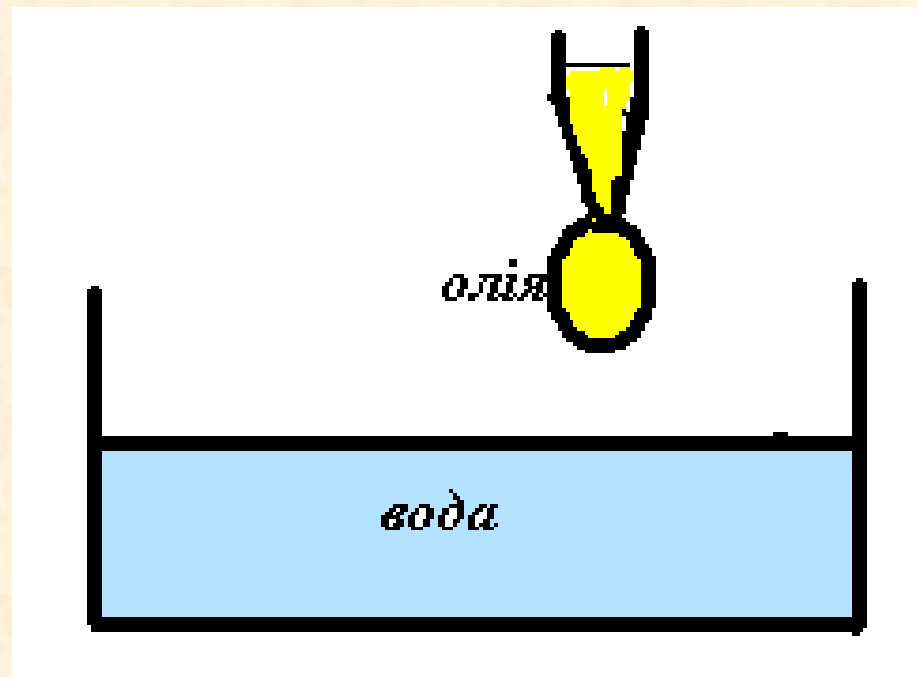
рівняння Дюпре:

$$W_a = \sigma_{1,2} + \sigma_{3,2} - \sigma_{1,3}$$

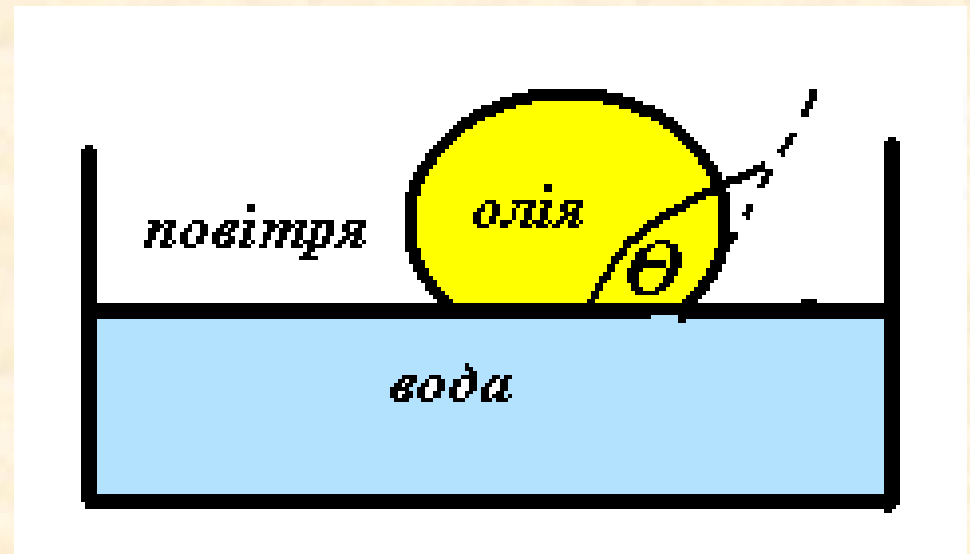
Адгезія може також спостерігатися між рідиною та твердим тілом або між двома твердими тілами

Гаркінс: робота когезії та робота адгезії -
критерії *явища розтікання*

Припустимо:



А) Якщо сили притягання між молекулами рідини більші, ніж сили притягання між молекулами олії і молекулами води, то олія збереже форму краплі і розтікання не буде, тобто:



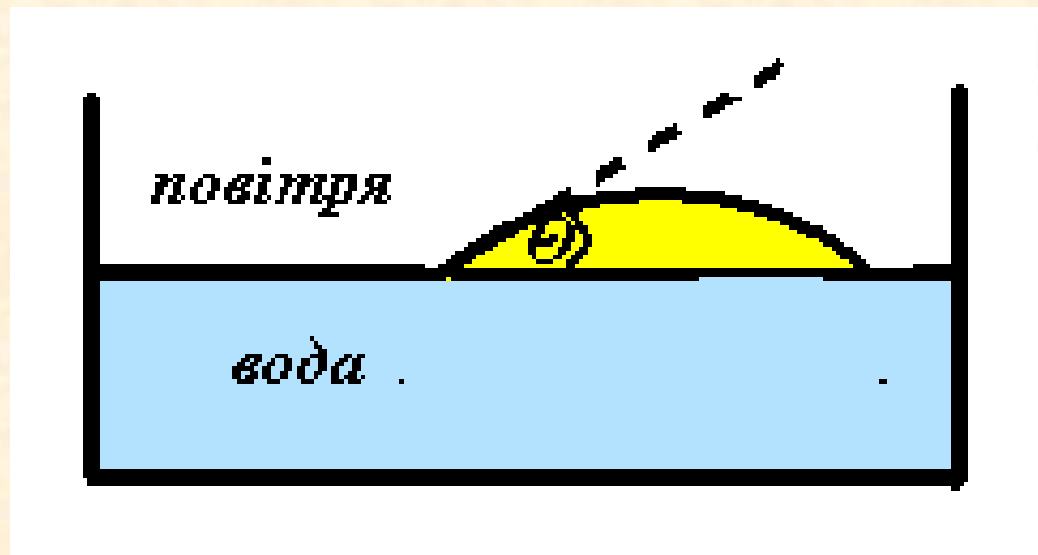
$$\sigma_{\text{вода-повітря}} < \sigma_{\text{вода-олія}} + \sigma_{\text{олія-повітря}}$$

$$W_c < W_a$$

Б) Якщо когезія рідини буде менша адгезії по відношенню до води, відбудеться її розтікання по поверхні води.

$$\sigma_{\text{вода-повітря}} > \sigma_{\text{вода-олія}} + \sigma_{\text{олія-повітря}}$$

$$W_c > W_a$$



f - Коефіцієнт розтікання - критерій розтікання

$$f = W_a - W_c$$

Якщо $f > 0$, то рідина буде розтікатися по поверхні (процес супроводжується зменшенням вільної поверхневої енергії і відбувається самодовільно).

Приклад:

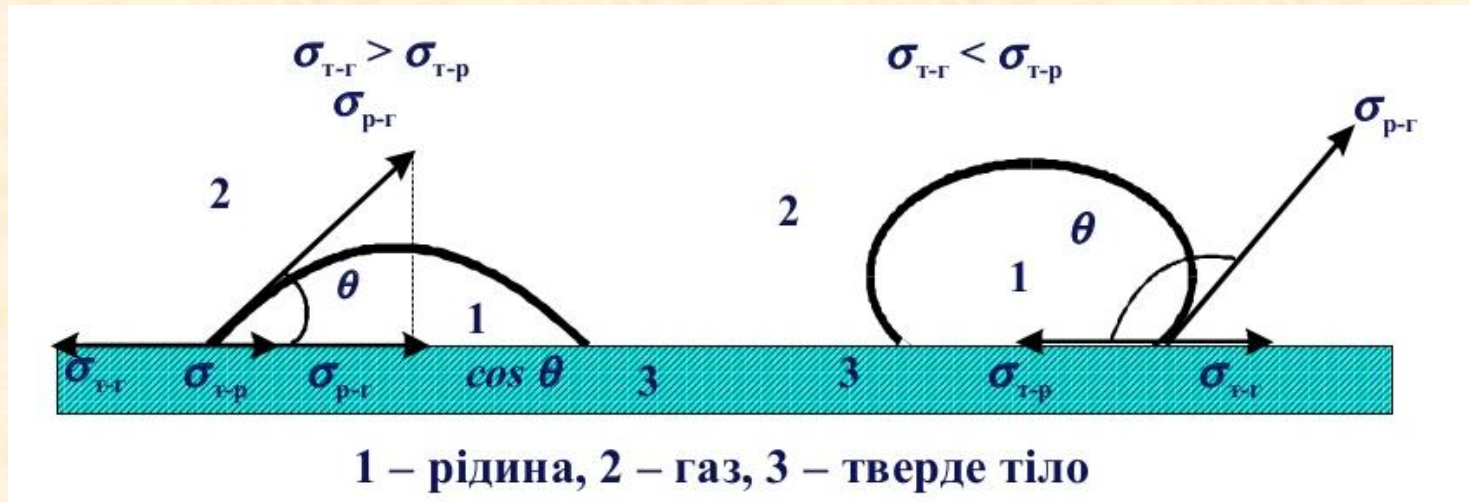
$$W_c \text{ (бензолу)} = 56,36 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2,$$

$$W_a \text{ (системи вода — бензол)} = 65,13 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2,$$

$$f = (65,13 - 56,36)10^{-3} = 8,77 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2 > 0,$$

тобто крапля бензолу, нанесена на водну поверхню, буде розтікатися.

ЗМОЧУВАННЯ



Сукупність явищ, які відбуваються на межі трьох фаз, називають змочуванням.

Міра змочування - рівноважний кут, який нанесена краплина утворює з твердою поверхнею.

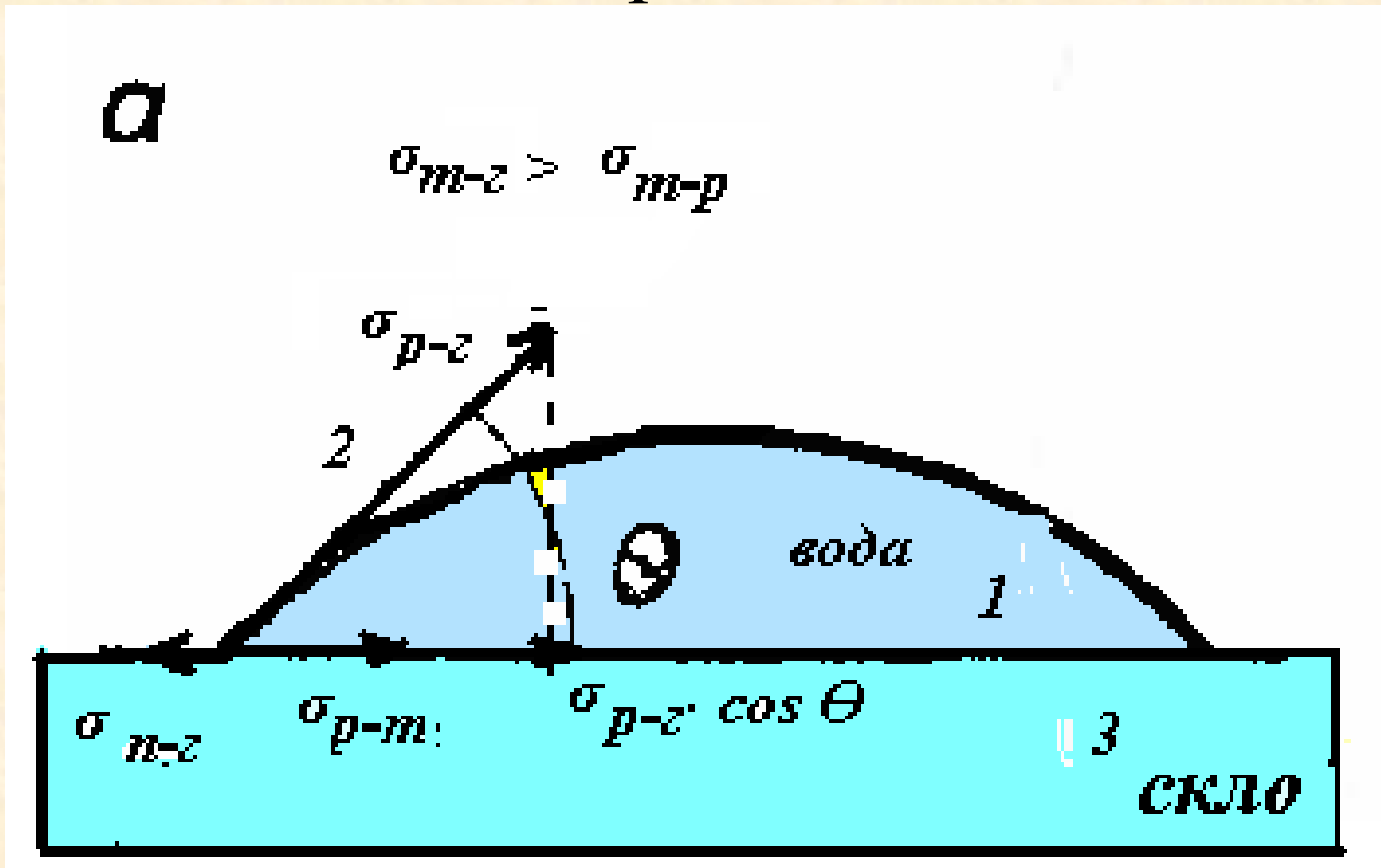
Це кут між поверхнею твердого тіла і дотичною в точці дотику трьох фаз і називають крайовим кутом або кутом змочування.

неповне змочування

Змочування рідиною твердого тіла можна представити як результат дії сил поверхневого натягу

*Лінія, по якій поверхня поділу рідина (1) — газ (2) стикається з поверхнею твердого тіла (3), називається **периметром змочування**. Він є межею взаємодії даних трьох фаз.*

На одиниці довжини периметру змочування діють три сили: σ_{p-g} , σ_{m-g} , σ_{m-p} , позначені відповідними векторами.



При утворенні **крайового кута** θ всі три сили повинні урівноважувати одна одну. Умову рівноваги можна записати як

$$\sigma_{p-g} + \sigma_{p-g} \cdot \cos \theta = \sigma_{m-g}$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{m-g} - \sigma_{p-g}}{\sigma_{p-g}}$$

Рівняння Юнга.

$\cos \theta$ - характеризує здатність рідини змочувати поверхню- називають **змочуванням** і позначають **B** .

повне незмочування відповідає умові:

$$\Theta = 180^\circ, \quad B = \cos \Theta = -1;$$

повне змочування:

$$\Theta = 0^\circ, \quad B = \cos \Theta = 1.$$

Наприклад,

вода на поверхні різних твердих тіл в атмосфері повітря утворює такі крайові кути:

$$\Theta = 0^\circ \text{ (кварц),}$$

$$\Theta = 69^\circ \text{ (тальк),}$$

$$\Theta = 106^\circ \text{ (парафін),}$$

$$\Theta = 108^\circ \text{ (фторопласт).}$$

Дана тверда поверхня тим краще змочується рідиною, чим менша когезія і чим більша адгезія.

Критерій змочування через роботу адгезії W_a і роботу когезії W_c .

Для системи тверде тіло—рідина можна записати

$$W_a = \sigma_{p-g} + \sigma_{t-g} - \sigma_{t-p}$$

$$W_a = \sigma_{p-g} (1 + \cos \theta)$$

рівняння Дюпре—Юнга.

Оскільки $W_c = 2\sigma_{p-g}$, рівняння можна записати у вигляді:

$$\cos \Theta = \frac{2W_a - W_c}{W_c}$$

Таким чином, чим **більша** різниця між роботами адгезії та когезії (тобто коефіцієнт розтікання f), тим **краще** рідина **змочує** поверхню.

Випадок змочування на межі зіткнення твердої фази з двома незмішуваними рідинами, різними за молекулярною природою (полярною і неполярною).

П. О. Ребіндер ввів поняття *вибіркового змочування*.

- а) Якщо вода вибірково змочує тверду поверхню ($\Theta < 90^\circ$, $B > 0$), то останню називають гідрофільною (олеофобною): кварц, целюлоза, силікат, гіпс, скло тощо.
- б) Якщо неполярний розчинник вибірково змочує тверде тіло, а для води $\Theta > 90^\circ$, $B < 0$, то його поверхня називається гідрофобною (олеофільною): графіт, вугілля, тальк, сірка, парафін, сульфіди важких металів та ін.

З другого закону термодинаміки, **змочування**:

- самодовільний процес (супроводжується зменшенням поверхневої енергій);
- екзотермічний процес.

Теплота змочування може бути критерієм змочування в тих випадках, коли неможливо експериментально визначити θ наприклад, при змочуванні рідиною порошків.

Практичне значення. Знаходячи теплоти змочування поверхні полярним та неполярним розчинниками, можна оцінити її гідрофільність.

❖ У фармації використовують різні види *адсорбентів* (активоване вугілля, ентеросгель та ін.)

❖ *Іоніти* використовують: при консервуванні крові; для діагностики та терапії захворювань, пов'язаних з порушенням іонного балансу в органах та тканинах; нормалізують кислотність шлункового соку та знижують больові симптоми; вони здатні локалізувати та виводити з організму іонізовані частинки та радіоактивні елементи; для демінералізації води та знешкодження промислових стічних вод; у промисловому виробництві різних антибіотиків та алкалоїдів.

❖ На основі застосування *імобілізованих ферментів* здійснюється безперервний органічний синтез БАР (інтерферонів, антибіотиків, гормонів тощо).