

## **Лекция № 4**

### **АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ**

### **НА РАЗНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ РАЗДЕЛА ФАЗ**

**Адсорбция – самопроизвольное  
концентрирование вещества на поверхности  
раздела фаз**

**Удельная адсорбция ( $\Gamma$ ) –  
избыточное количество вещества  
на единицу площади поверхности раздела фаз**

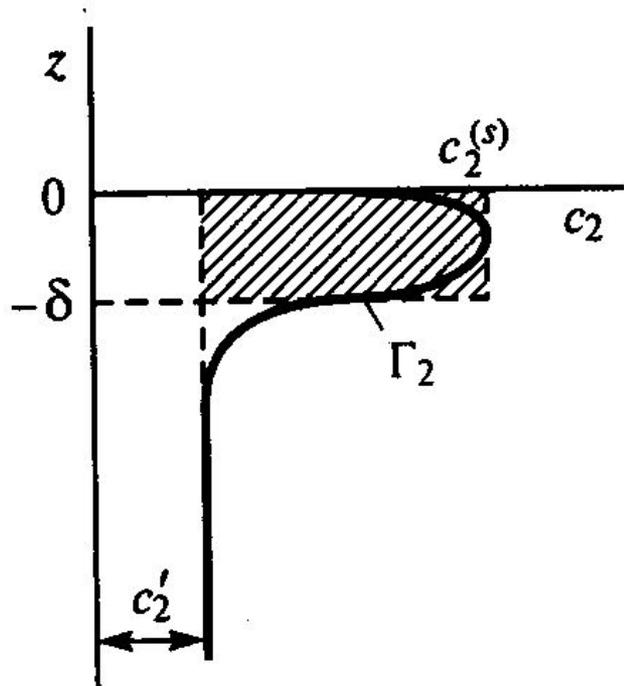
$$\Gamma = \frac{n - n' - n''}{S} \quad [\text{моль/м}^2]$$

**$n$  – общее число молей растворенного вещества**

**$n'$ ,  $n''$  – число молей растворенного вещества в каждой фазе**

**$S$  - площадь поверхности раздела фаз**

## Определение величины адсорбции $\Gamma_2$



$$c_2'' = 0$$

$$\Gamma_2 = (c_2^{(s)} - c_2')\delta$$

$$c_2^{(s)} \gg c_2'$$

$$\Gamma_2 \approx c_2^{(s)}\delta$$

Гексиловый спирт – вода:

$$\delta = 0,7 \text{ нм}$$

$$c_2^{(s)} = 5,8 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$\Gamma \sim 6 \cdot 10^{-6}$$

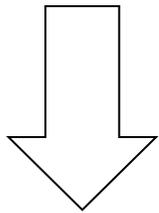
$$\text{моль/м}^2$$

## АДСОРБЦИОННОЕ УРАВНЕНИЕ ГИББСА

$$\varepsilon = \sigma + \eta T + \mu \Gamma \quad \xrightarrow{\times s} \quad U_s = \sigma s + T S_s + \mu N_s$$

$$dU_s = \sigma ds + T dS_s + \mu dN_s + s d\sigma + S_s dT + N_s d\mu$$

$$dU_s = \sigma ds + T dS_s + \mu dN_s$$



$$d\sigma = -\eta dT - \Gamma d\mu \quad \xrightarrow{T = Const} \quad d\sigma = -\Gamma d\mu$$

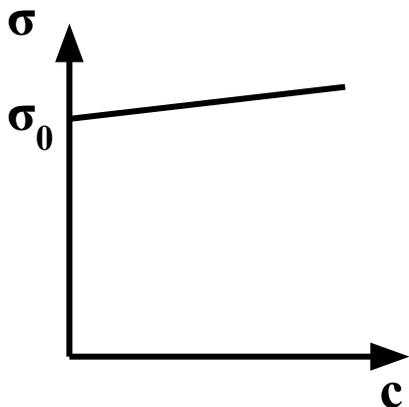
## АДСОРБЦИОННОЕ УРАВНЕНИЕ ГИББСА

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(\alpha c)$$

$$d\mu = RT \frac{d(\alpha c)}{(\alpha c)}$$

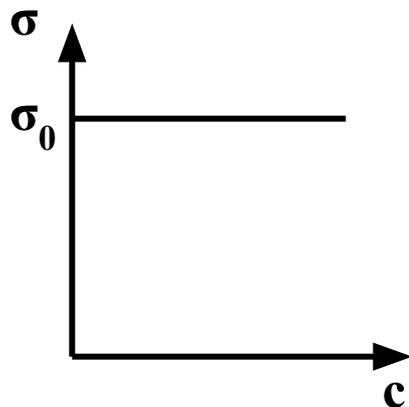
при  $\alpha = 1$

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



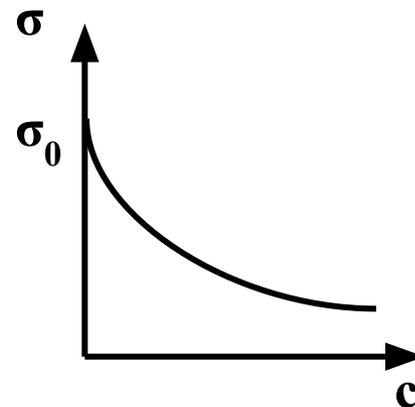
$$\frac{d\sigma}{dc} > 0$$

$$\Gamma < 0$$



$$\frac{d\sigma}{dc} = 0$$

$$\Gamma = 0$$



$$\frac{d\sigma}{dc} < 0$$

$$\Gamma > 0$$

**Отрицательная адсорбция**

$$c^{(s)} \ll c$$

**Поверхностно-инактивные  
вещества (*ПИИВ*)**

**Для воды:**

**Неорганические электролиты  
(NaCl, KNO<sub>3</sub>, NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)**

**Положительная адсорбция**

$$c^{(s)} \gg c$$

**Поверхностно-активные  
вещества (*ПАВ*)**

**Для воды:**

**Спирты, амины,  
жирные кислоты, белки, липиды**

**Сахар**

# СХЕМА СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ ПАВ



**Полярная  
(гидрофильная)  
группа**

**-ОН, -СООН,  
-СООМе, -NH<sub>2</sub>**

**Углеводородная  
(гидрофобная)  
часть**

**C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>-**

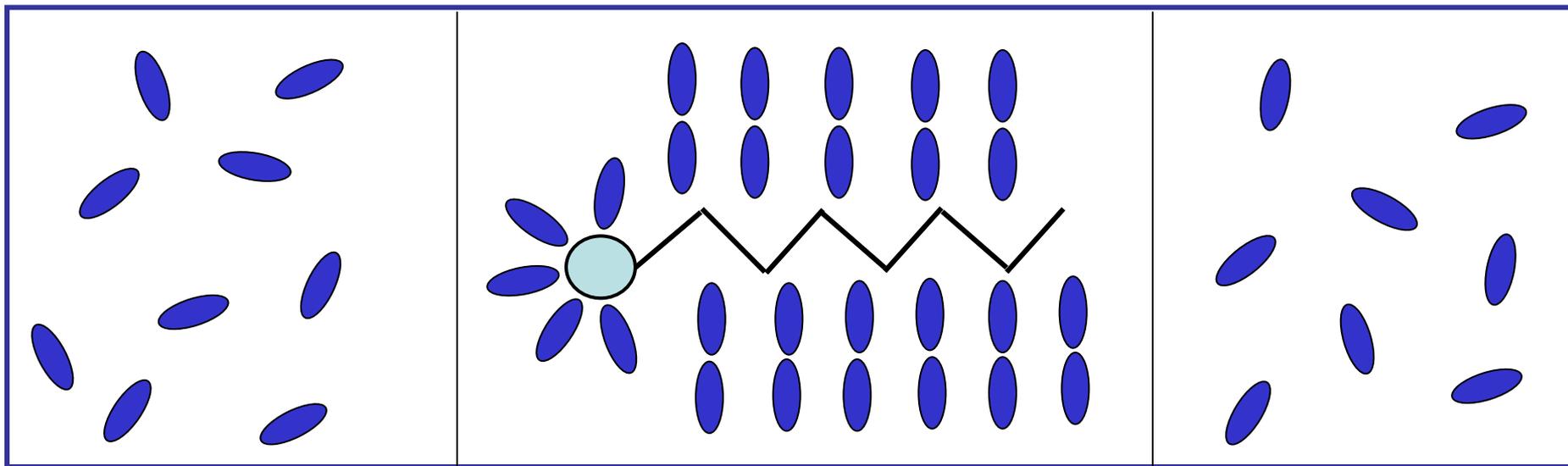
# ЭНТРОПИЙНАЯ ПРИРОДА ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

H<sub>2</sub>O

H<sub>2</sub>O + ПАВ

H<sub>2</sub>O



# ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ

$$G = \lim_{c \rightarrow 0} \left( -\frac{d\sigma}{dc} \right)$$

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \quad \Rightarrow \quad \boxed{-\frac{d\sigma}{dc} = \frac{\Gamma RT}{c}} \quad \Leftarrow \quad \Gamma = (c^{(s)} - c)\delta$$

$$-\frac{d\sigma}{dc} = RT\delta \frac{c^{(s)} - c}{c}$$

**ПАВ**

$$G = RT\delta \frac{c^{(s)}}{c}$$

**ПИНВ**

$$G = -RT\delta$$

$$\delta = 4 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

$$R = 8,31 \text{ Дж/моль К}$$

$$T = 300 \text{ К}$$

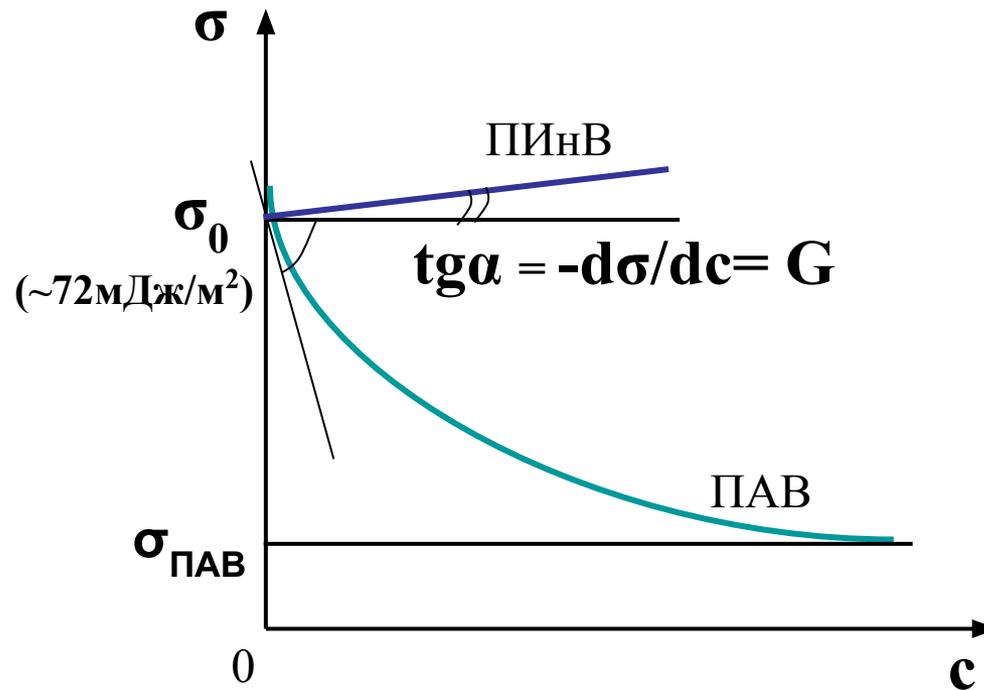
$$C = 1 \text{ моль/л}$$

## ПРАВИЛО ДЮКЛО-ТРАУБЕ

$$\frac{G_{n+1}}{G_n} = 3 \div 3,5$$

$$-\frac{d\sigma}{dc} \approx 1 \text{ мДж л/м}^2 \text{ моль}$$

# ИЗОТЕРМА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ



***УРАВНЕНИЕ ШИШКОВСКОГО***

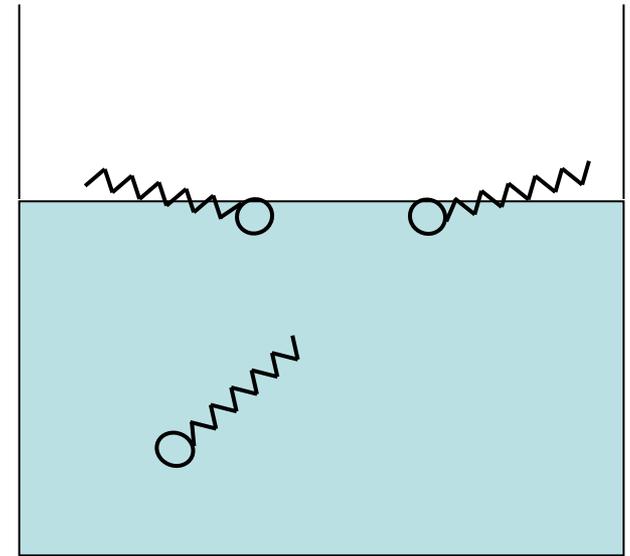
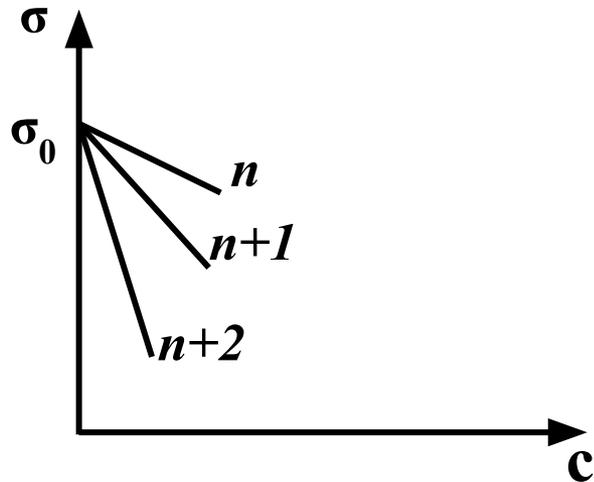
$$\sigma(c) = \sigma_0 - b \ln(Ac + 1)$$

# АНАЛИЗ УРАВНЕНИЯ ШИШКОВСКОГО

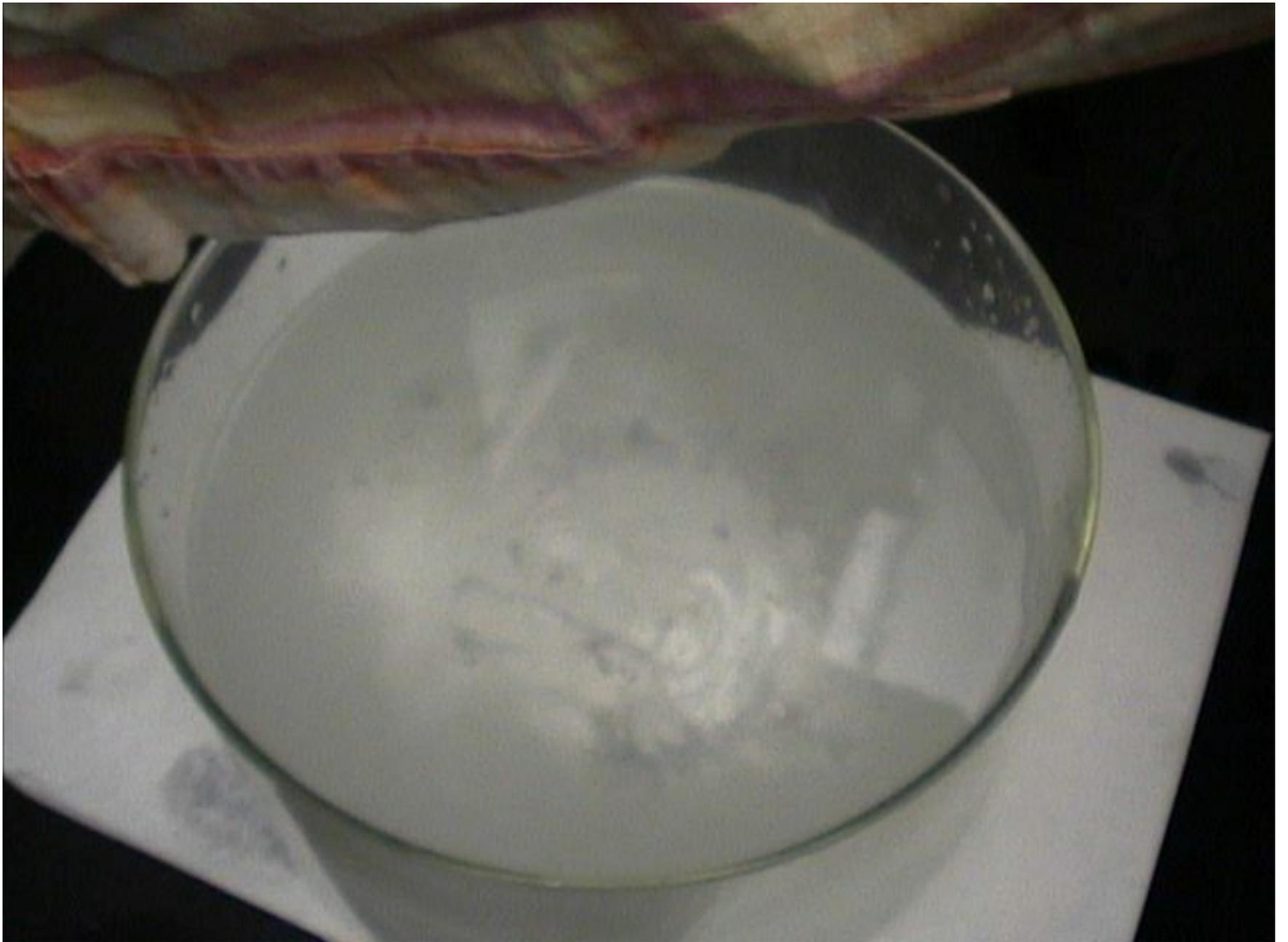
При условии  $c < 1/A$  (Область Генри)

$$\sigma_0 - \sigma \approx bAc$$

$$\left( -\frac{d\sigma}{dc} \right) = G = Ab$$



$$\Gamma = \frac{c}{RT} \left( -\frac{d\sigma}{dc} \right) = \frac{c}{RT} G = \frac{Ab}{RT} c$$



# АНАЛИЗ УРАВНЕНИЯ ШИШКОВСКОГО

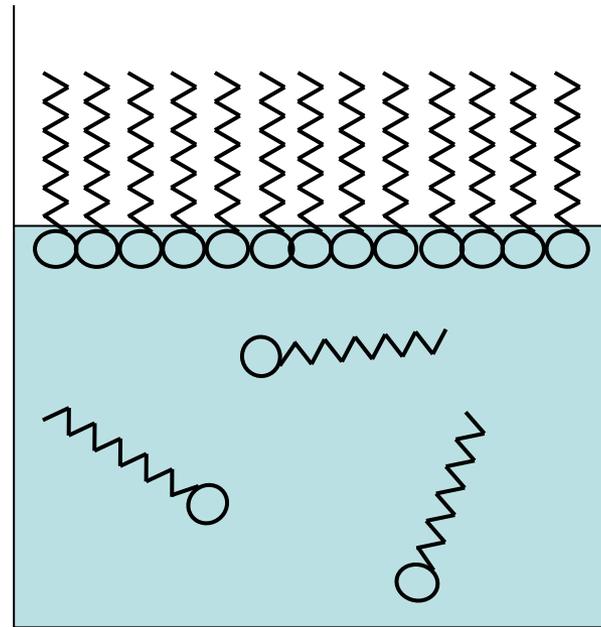
При условии  $c > 1/A$

$$\sigma_0 - \sigma = b \ln(Ac)$$

$$\left( -\frac{d\sigma}{dc} \right) = \frac{b}{c}$$

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

$$\Gamma = \frac{b}{RT}, \text{ т.е. } \Gamma = \Gamma_{\max}$$



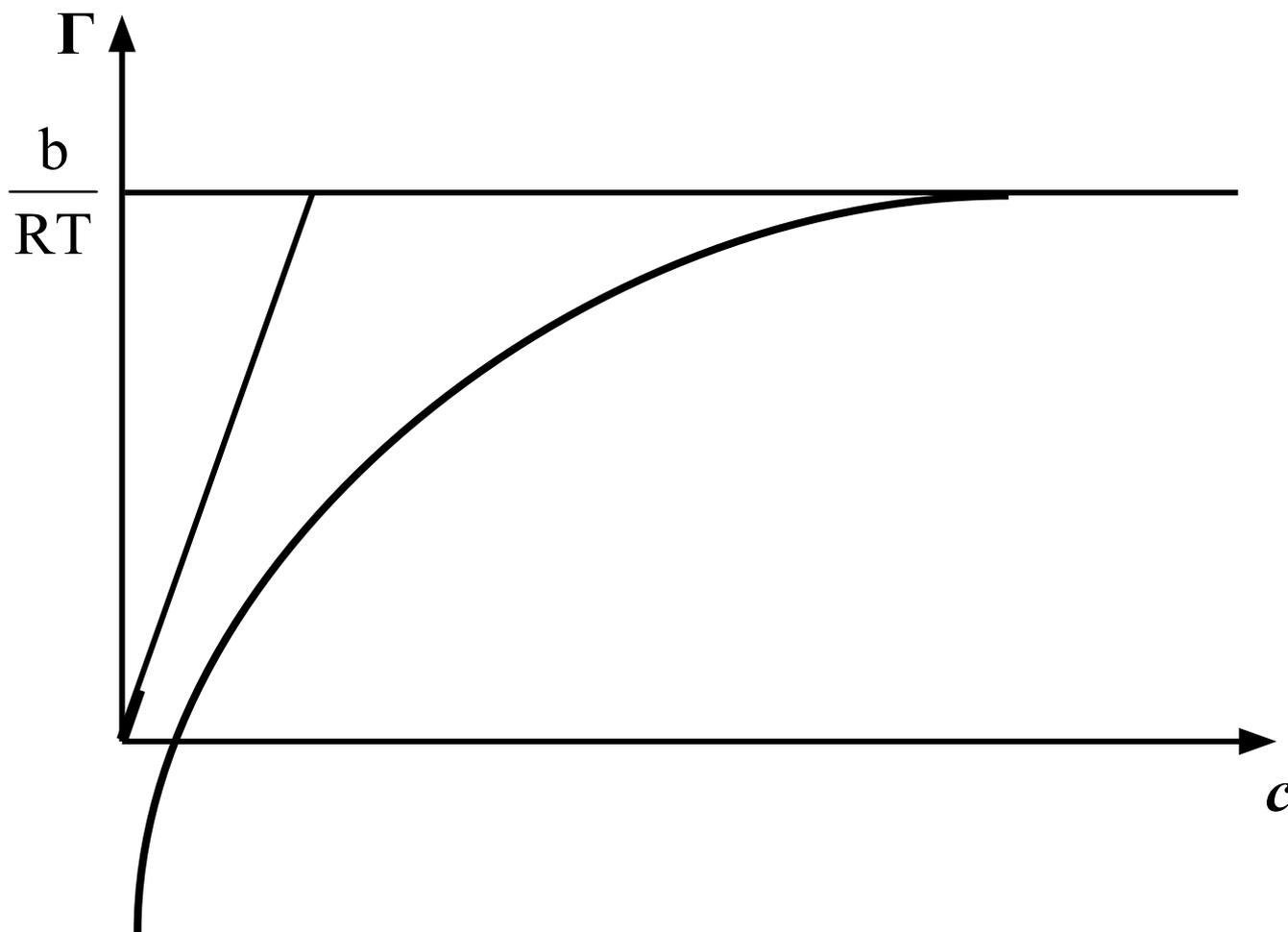
На границе с воздухом

$$\sigma_{\min} \sim 20 \text{ мДж/м}^2$$

# ИЗОТЕРМА АДСОРБЦИИ

$$1) \Gamma = \frac{Ab}{RT} c$$

$$2) \Gamma = \frac{b}{RT}$$



## УРАВНЕНИЕ ЛЕНГМЮРА

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{Ac}{Ac + 1}$$

1)  $C \ll 1/A$   
(область Генри)

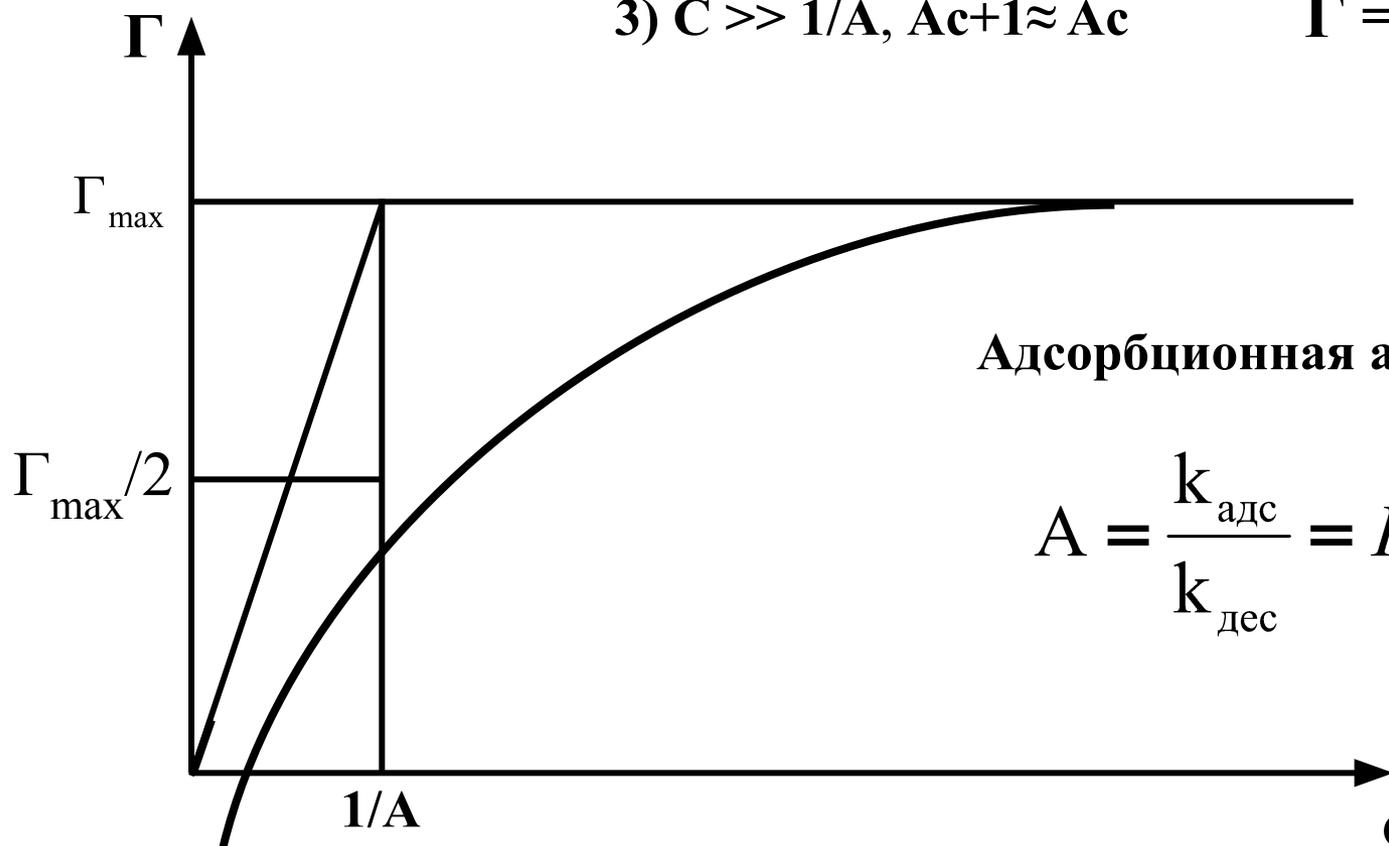
$$\Gamma = \Gamma_{\max} Ac$$

2)  $C = 1/A$

$$\Gamma = \Gamma_{\max} / 2$$

3)  $C \gg 1/A, Ac + 1 \approx Ac$

$$\Gamma = \Gamma_{\max}$$

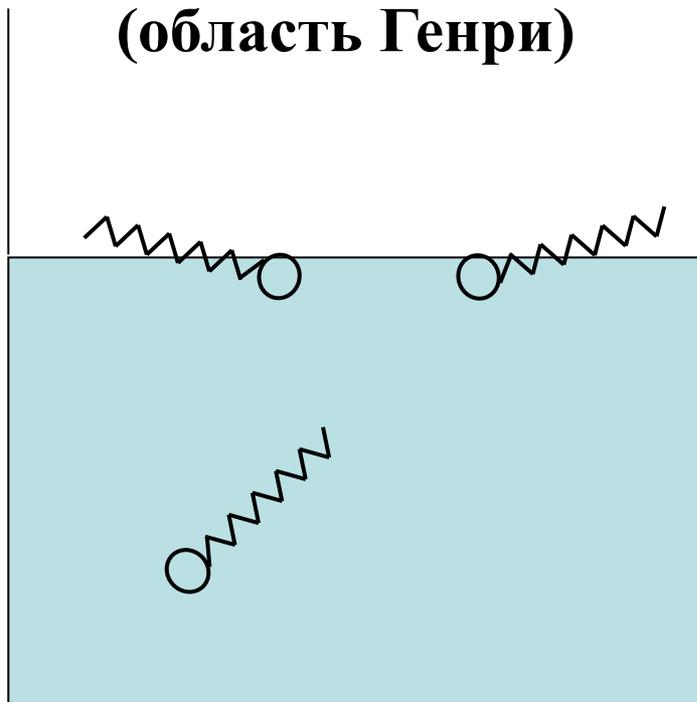


(Коэффициенты уравнения Шишковского:  $b = RT\Gamma_{\max}$ ;  $A = K_{\text{равн.}}$ )

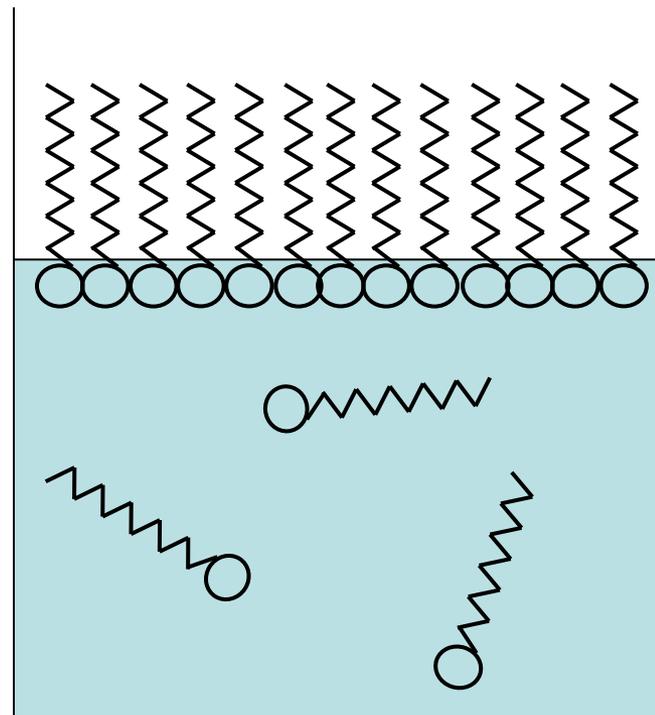
# СТРОЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СЛОЕВ ПАВ

$$c < 1/A$$

(область Генри)



$$c > 1/A$$



**Расчет размеров молекулы ПАВ:**

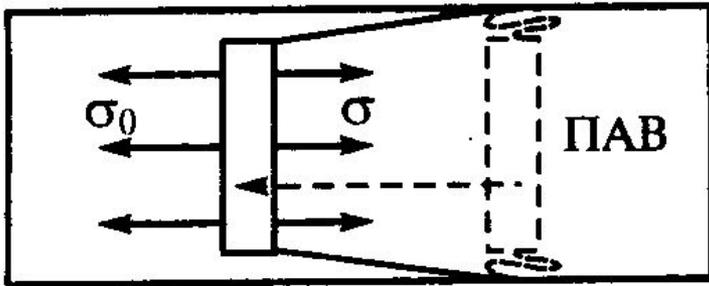
**Площадь поперечного сечения**

$$S_1 = \frac{1}{\Gamma_{\max} N_A}$$

**Осевая длина**

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

# ДВУХМЕРНОЕ ДАВЛЕНИЕ



Для нерастворимых  
ПАВ:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma(\Gamma)$$

Для растворимых  
ПАВ:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma(c)$$

Схема перемещения барьера под  
действием двухмерного давления  
адсорбционных слоев  
нерастворимых в жидкой фазе ПАВ

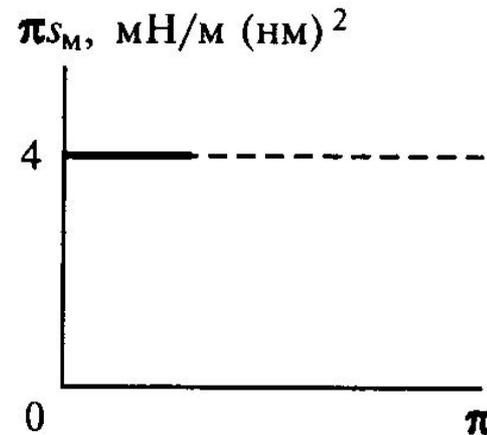
При  $\Gamma \ll \Gamma_{\max}$ :

$$\pi = RT\Gamma$$

$$\pi S_m = RT$$

или

$$\pi S_m = kT$$



# ВАННА ЛЕНГМЮРА

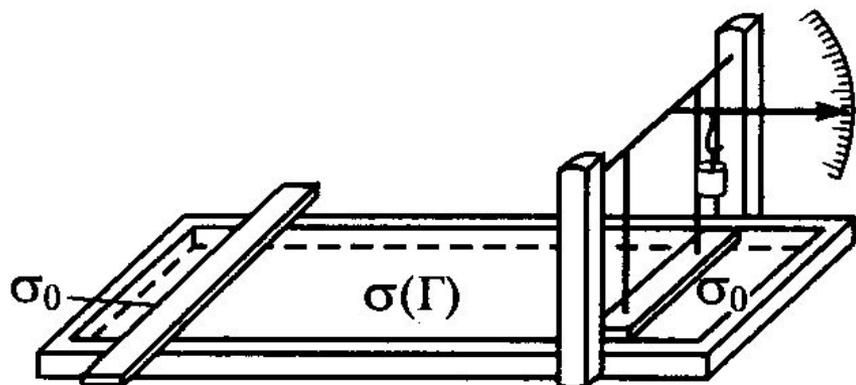
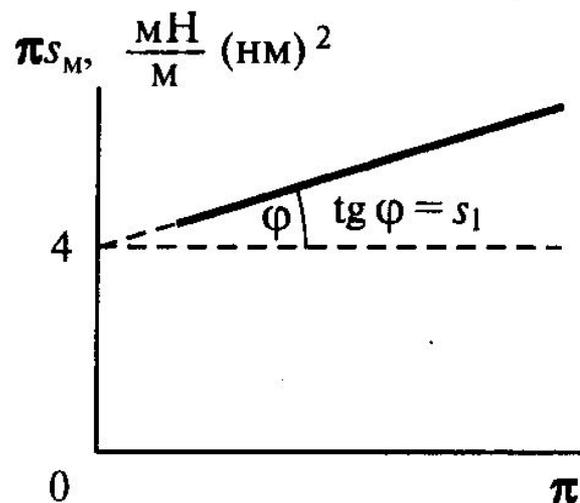


Схема прибора Ленгмюра для измерения  $\pi$  адсорбционных слоев нерастворимых ПАВ

Учет площади молекул дает:

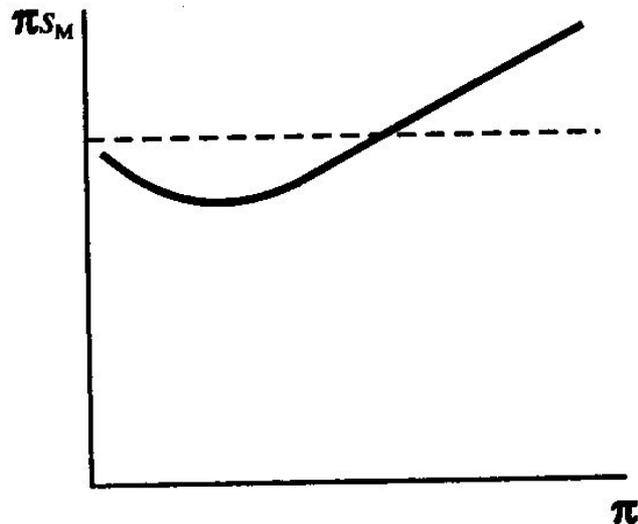
$$\pi (s_m - s_1) = kT$$



# УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ДВУХМЕРНЫХ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ

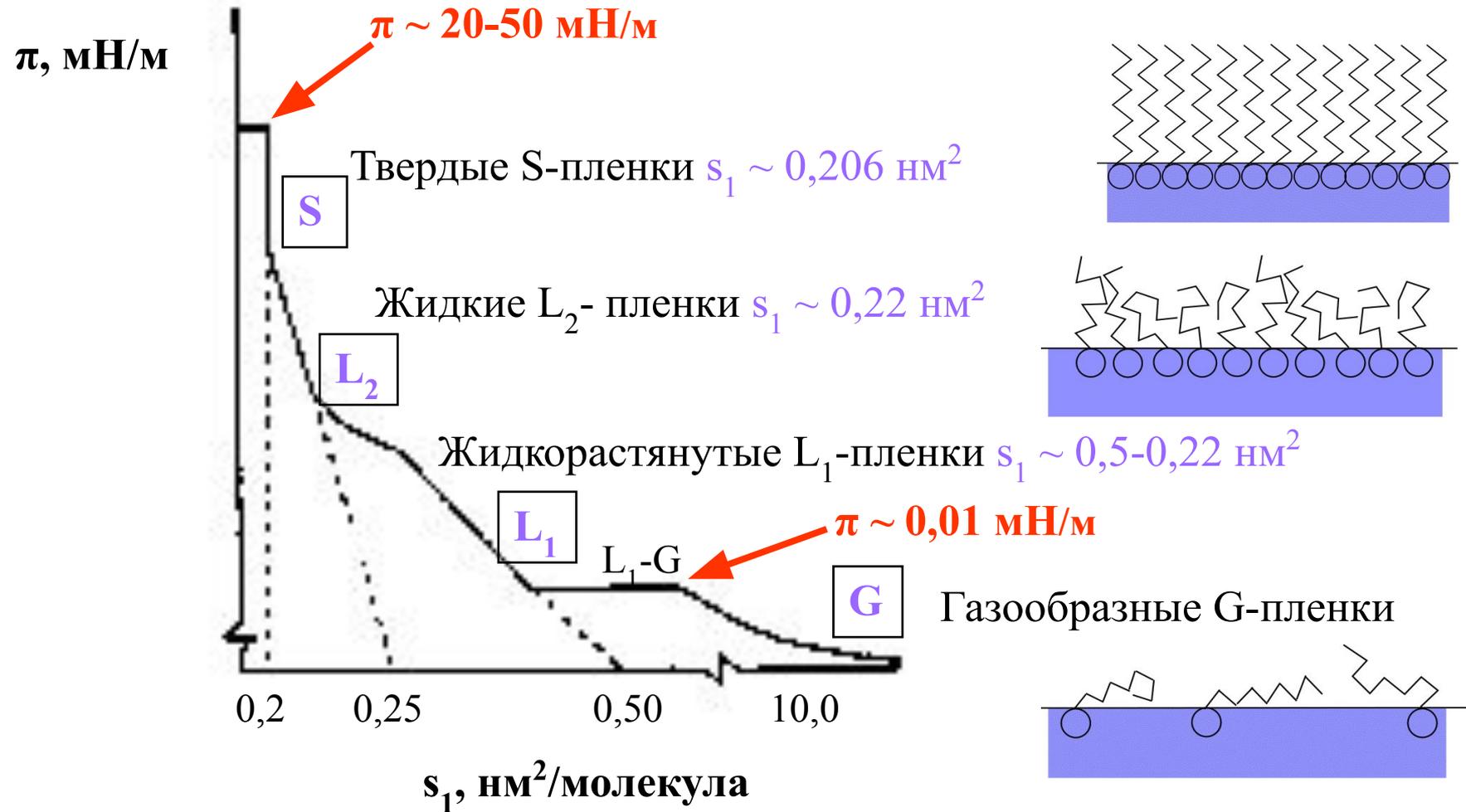
$$\left( \pi + \frac{a_s}{s_m^2} \right) (s_m - s_1) = kT$$

Аналогично Ван-дер-Ваальсу



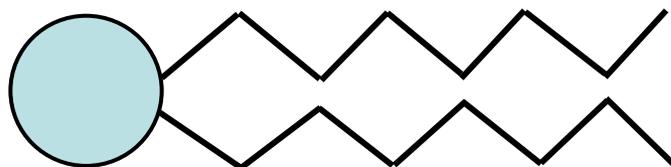
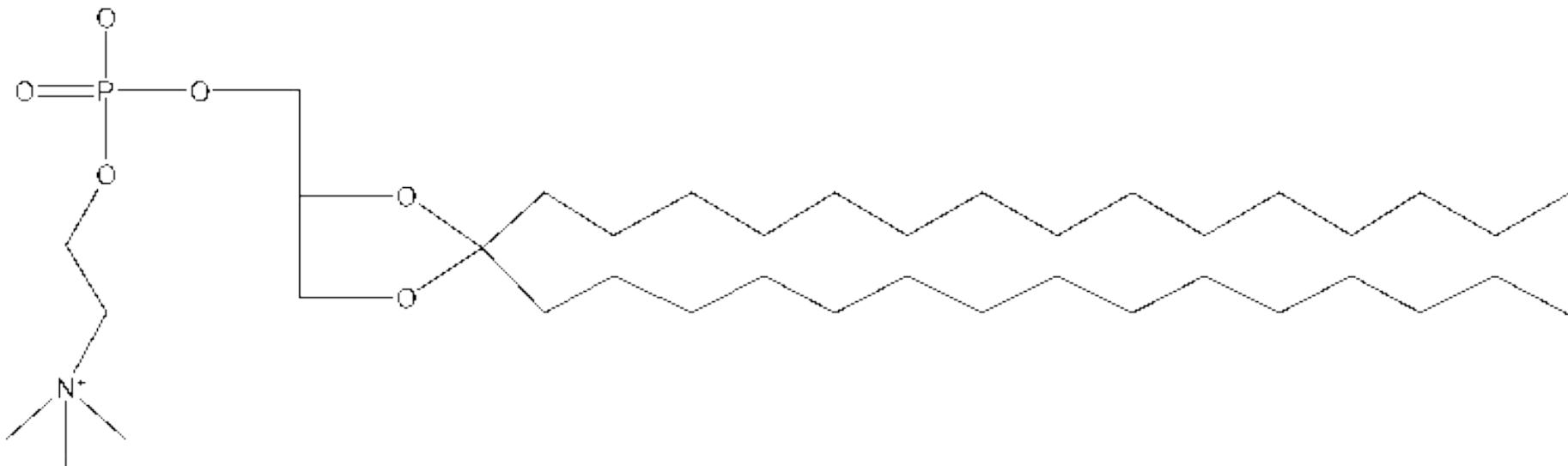
Изотермы  $\pi s_m(\pi)$  при наличии притяжения и отталкивания молекул в адсорбционном слое

# ТИПЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛЕНОК



# СТРУКТУРНАЯ ФОРМУЛА ФОСФОЛИНА:

**Ethanaminium,  
2-[[[(2,2-dipentadecyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]hydroxyphosphinyl]oxy]  
-N,N,N-trimethyl-, inner salt**



# ИЗОТЕРМЫ ДВУМЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

## МОНОСЛОЕВ:

1- ЖИРНОЙ КИСЛОТЫ С

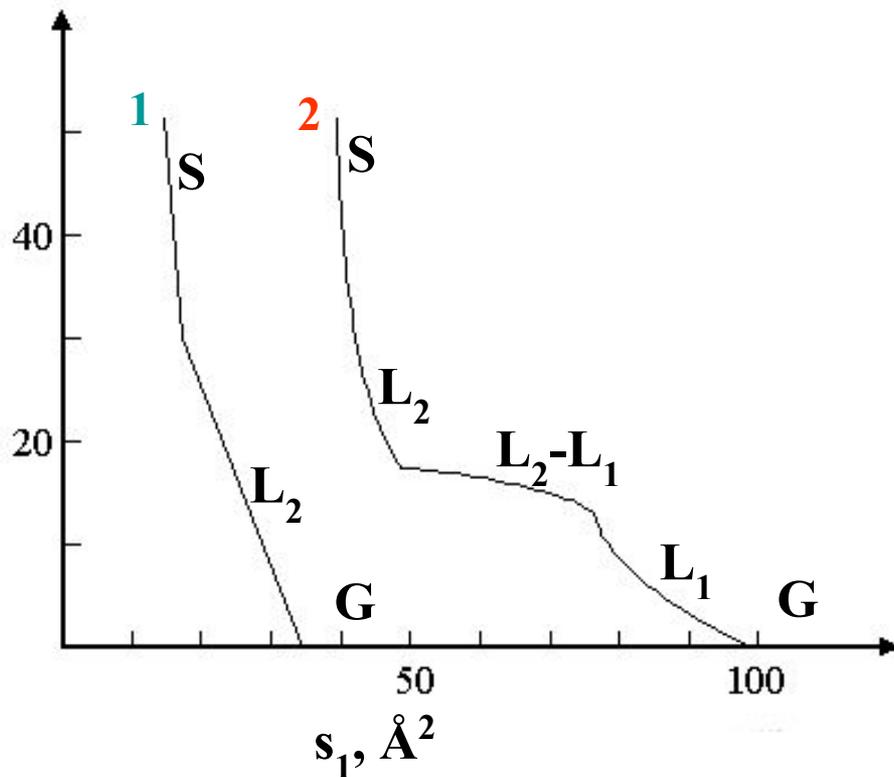
ОДНИМ УГЛЕВОДОРОДНЫМ РАДИКАЛОМ

2 - ФОСФОЛИПИДА С

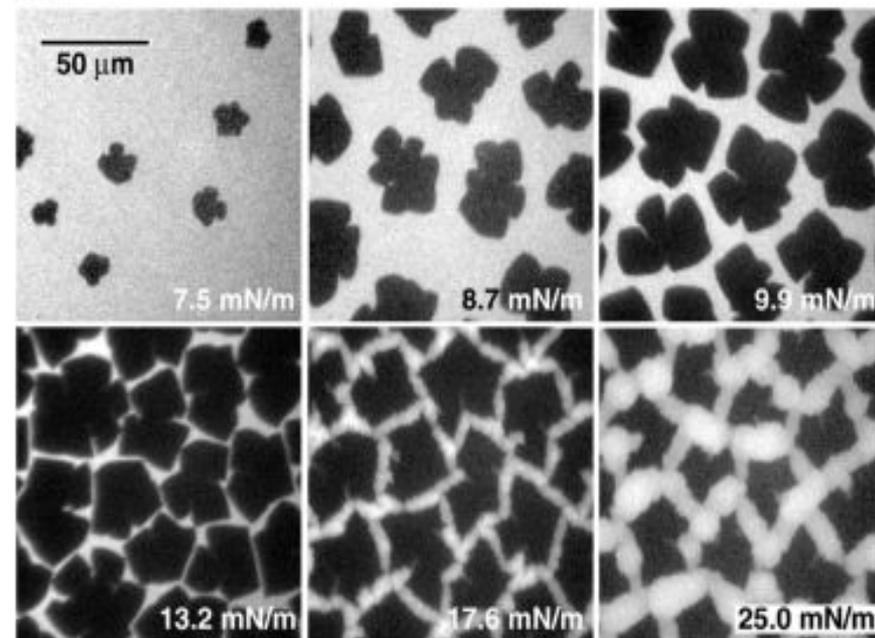
ДВУМЯ УГЛЕВОДОРОДНЫМИ РАДИКАЛАМИ

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В  
МОНОСЛОЕ СМЕСИ  
ЛИПИДОВ DPPC:DPPG 7:1

$\pi$ , мН/м



(b)

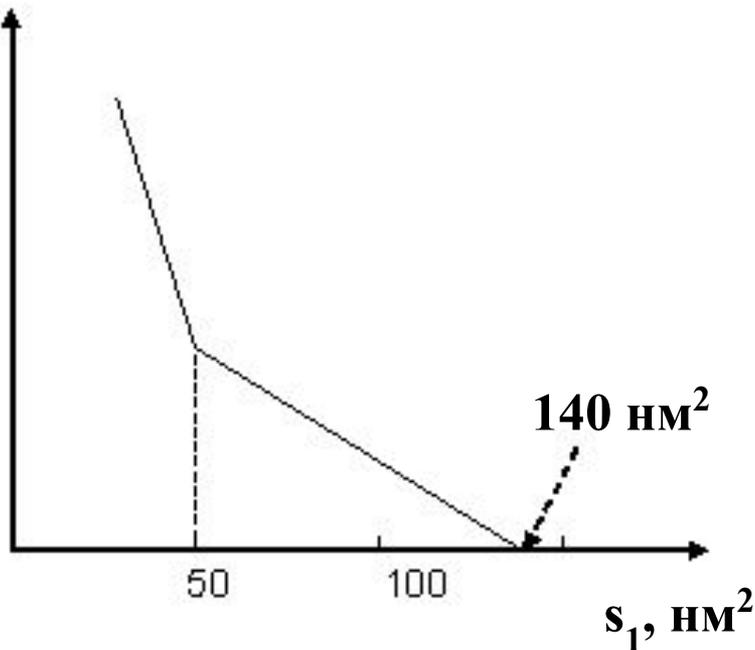


Флуоресцентная микроскопия

# ИЗОТЕРМЫ ДВУМЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ МОНОСЛОЕВ:

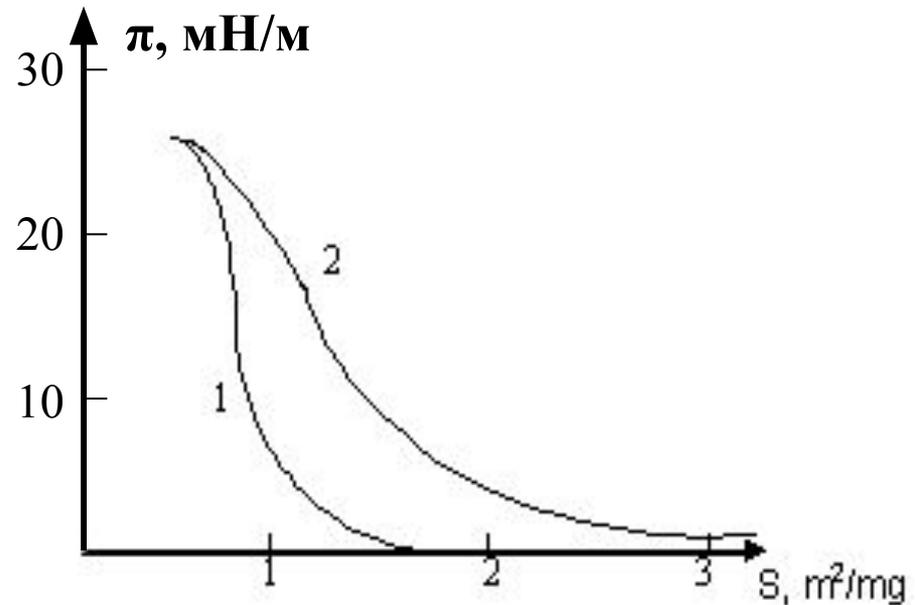
**ГЛИАДИНА (гликопротеин,  
получаемый из пшеницы)  
НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА  
ВОДА-ВОЗДУХ**

$\pi$ , мН/м



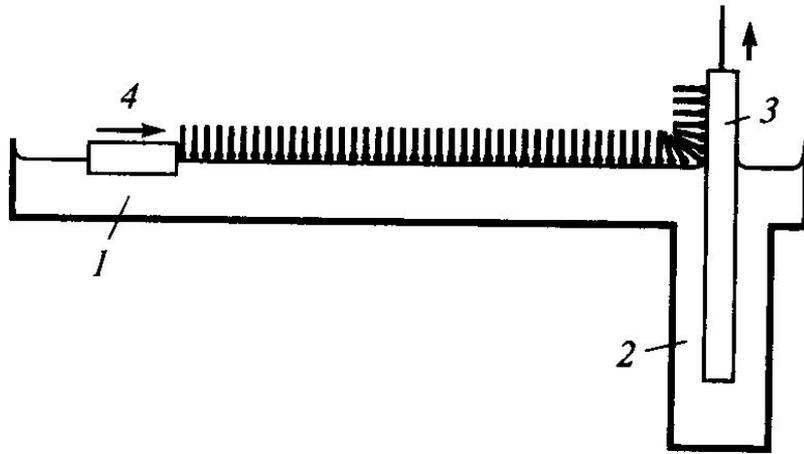
**СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА  
(белок плазмы крови крупного  
рогатого скота)  
НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА:  
1 - ВОЛА-ВОЗДУХ**

$\pi$ , мН/м



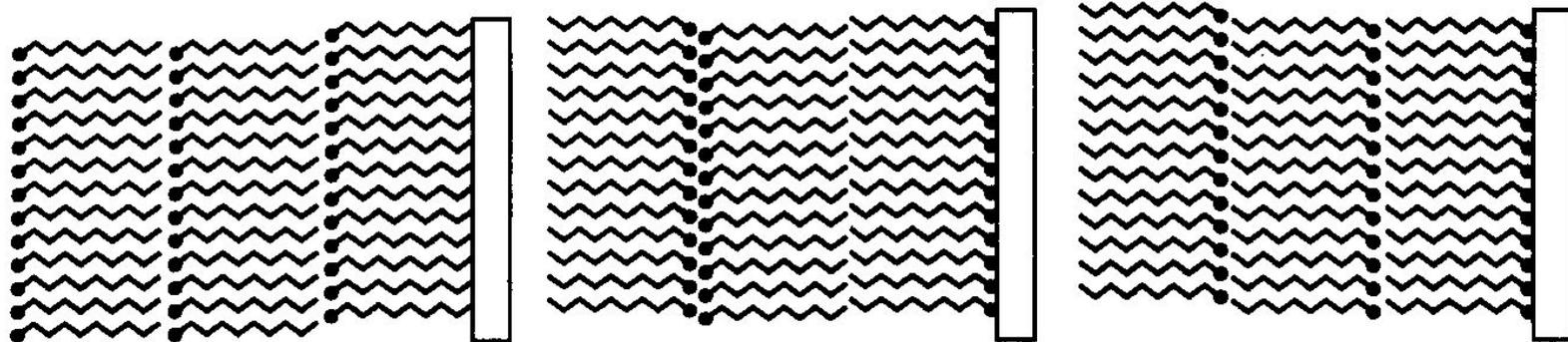
# МЕТОДИКА ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ

Схема перенесения пленок на твердую поверхность:



- 1 – водная субфаза
- 2 – «колодец»
- 3 – подложка
- 4 – поджимающий барьер

## Схема строения пленок Ленгмюра-Блоджетт



X-тип

Y-тип

Z-тип

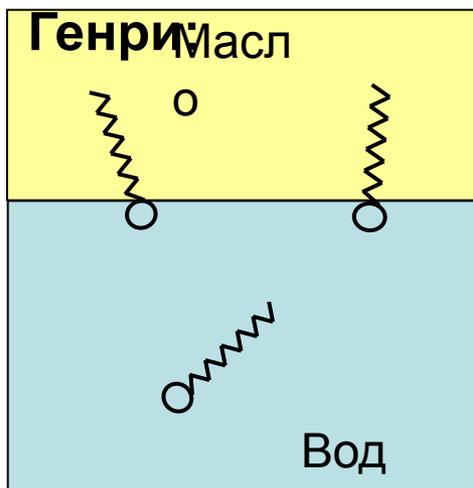
# АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ДВУХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ

## Правило уравнивания полярностей Ребиндера:

Для границы 2-х конденсированных фаз *поверхностно-активным* является вещество, имеющее *промежуточную полярность* по сравнению с конденсированными фазами. Его молекулы размещаются на границе 2-х конденсированных фаз таким образом, чтобы *снизить разность полярностей, существующую между контактирующими фазами.*

## ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ НА ГРАНИЦЕ ДВУХ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ

### 1. Область



2. На границе с неполярной жидкостью  $\sigma_{\min} \sim 1$  мДж/м<sup>2</sup>, но может быть и 0,01-0,1 мДж/м<sup>2</sup>

3. Выход из воды – энтропийная природа адсорбции; выход из масла – энтальпийная.

4. Правило Дюкло-Траубе работает при выходе из воды, не работает при выходе из масла

# АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ НА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c_{\text{равн.}})V}{m} \quad [\text{моль/г}]$$

$C_0$  – исходная концентрация ПАВ;

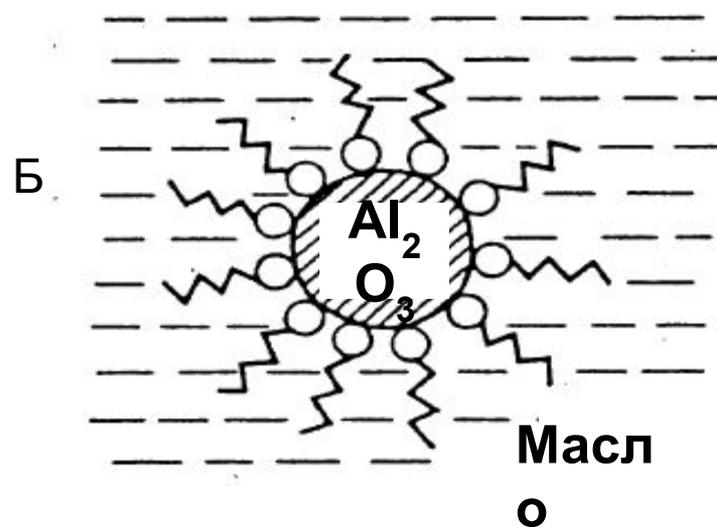
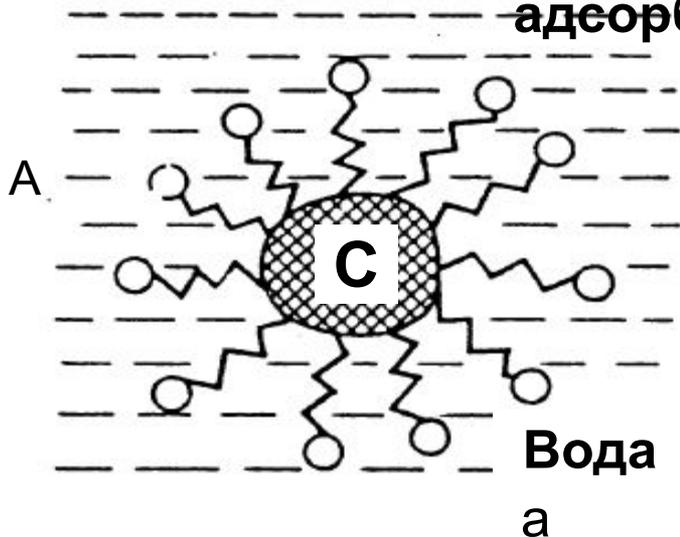
$C_{\text{равн}}$  – равновесная концентрация ПАВ (концентрация ПАВ после установления адсорбционного равновесия);

$V$  – объем раствора;

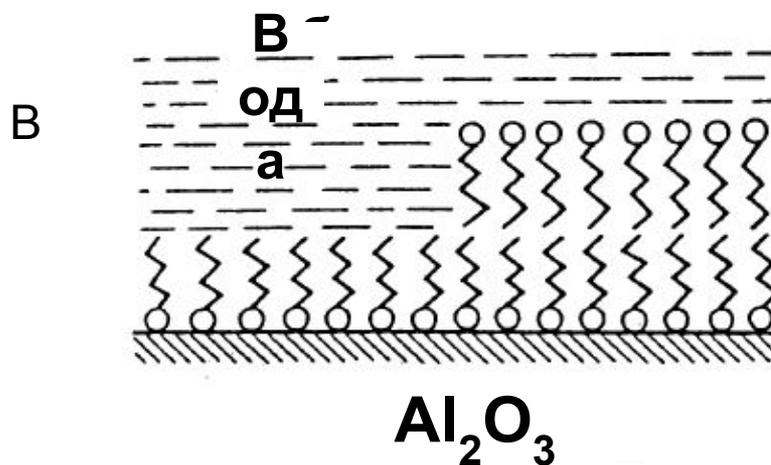
$m$  – масса адсорбента

# АДСОРБЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Физическая  
адсорбция



Химическая



УПРАВЛЕНИЕ СМАЧИВАНИЕМ С ПОМОЩЬЮ ПАВ