



ВОЛГОГРАДСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Термодинамика поверхностного слоя. ПАВ, ПИВ и
ПНВ. Уравнение Шишковского. Теории адсорбции:
избыточная адсорбция Гиббса, мономолекулярная
адсорбция Ленгмюра, изотермы Фрейндлиха.
Полимолекулярная адсорбция и адсорбция
электролитов

д.х.н., заведующий кафедрой химии Брель А.К.

к.х.н., доцент кафедры химии Будаева Ю.Н.


к.фарм.н., доцент кафедры химии Атапина Н.В.



Поверхностное натяжение и поверхностная энергия

$$G = \sigma \cdot S$$

Объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики

$$dG = -SdT + VdP + \sigma dS_{1,2} + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq \quad (1)$$


- а) в энергию Гиббса;
- б) в теплоту;
- в) в механическую энергию;
- г) в химическую энергию;
- д) в электрическую энергию.



Термодинамическое определение поверхностного натяжения вытекает из уравнения 1.

При постоянных T , p , n и q получаем

$$\sigma = \left(\frac{\delta G}{\delta S} \right)_{T,p,n,q}$$

Так как объединённое уравнение термодинамики может быть записано и относительно других термодинамических потенциалов, то при соответствующих постоянных параметрах получим:

$$\sigma = \left(\frac{\delta G}{\delta S} \right)_{T,P,n} = \left(\frac{\delta U}{\delta S} \right)_{V,S,n} = \left(\frac{\delta H}{\delta S} \right)_{S,P,n} = \left(\frac{\delta F}{\delta S} \right)_{T,V,n}$$



Физический смысл поверхностного натяжения

Энергетическое
[Дж/м²]

Силовое
[Н/м]





Поверхностная энергия, а, следовательно, поверхностное зависят:

- 1) от природы граничащих сред;
- 2) от температуры;
- 3) от природы и концентрации растворённых веществ.



Правило Антонова

Межфазное натяжение системы жидкость(1) – жидкость(2) равно разности поверхностных натяжений взаимно насыщенных растворов обеих жидкостей на границе с воздухом.

$$\sigma_{1-2} = \sigma_{1-0} - \sigma_{2-0}$$

где σ_{1-0} , σ_{2-0} – поверхностное натяжение жидкостей 1 и 2 на поверхности раздела жидкость – воздух.



Зависимость поверхностного натяжения от температуры

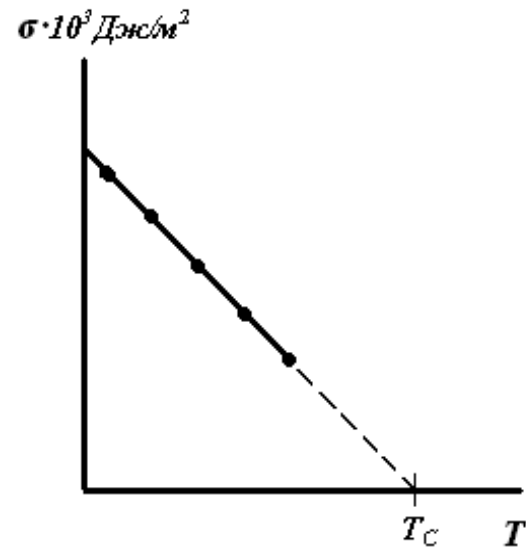
С ростом температуры расстояние между молекулами увеличивается, то с увеличением температуры поверхностное натяжение индивидуальных жидкостей уменьшается:

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

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

$$U = \sigma - T \left(\frac{\delta \sigma}{\delta T} \right)_P$$

где: α — температурный коэффициент поверхностного натяжения



Уравнение Гиббса - Гельмгольца

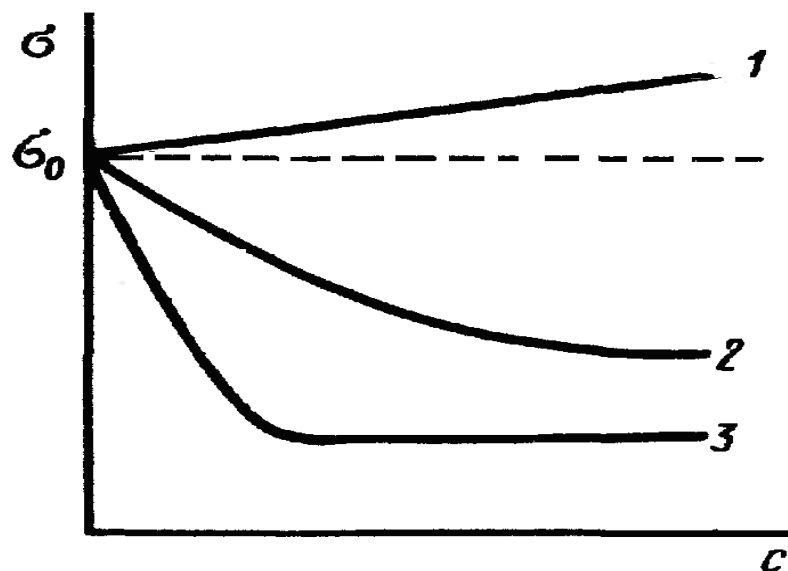
$$\sigma_T = \sigma_0 - \alpha \Delta T, \quad \alpha = - \frac{\delta \sigma}{\delta T}$$



Изотерма поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение раствора σ отличается от поверхностного натяжения чистого растворителя σ_0 . Зависимость σ от концентрации растворенного вещества при $T = \text{const}$ называют **изотермой поверхностного натяжения**.

Для водных растворов различают несколько типов изотерм поверхностного натяжения.



Вещества типа (2,3) снижают поверхностное натяжение растворителя. Их называют **поверхностно-активными (ПАВ)**, к ним относятся органические соединения (карбоновые кислоты, их соли, спирты, амины и т.д.). Вещества (1) повышают поверхностное натяжение — **поверхностно-инактивные (ПИАВ)**, к ним относятся почти все водные растворы электролитов (кислоты, щёлочи, соли, т.е. более полярные, чем вода). Вещества (---) — инертные, не изменяют поверхностного натяжения.



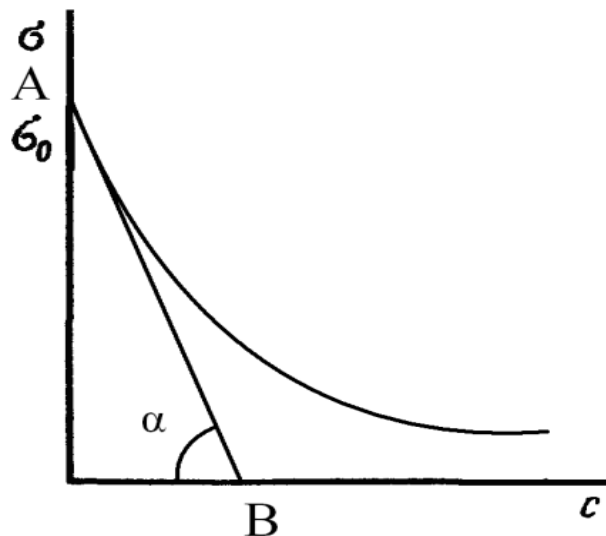
Поверхностная активность

Мерой способности растворённого вещества к

изменению поверхностного натяжения раствора является величина производной поверхностного натяжения по концентрации, называемая **поверхностной активностью**.

$$\left[\frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{моль}} \right] \quad \left[\frac{\text{Н} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}} \right] \quad \left[\frac{\text{эрг} \cdot \text{см}}{\text{моль}} \right]$$

Физический смысл производной $\frac{\delta\sigma}{\delta C}$



$$g = - \frac{\delta\sigma}{\delta C}$$

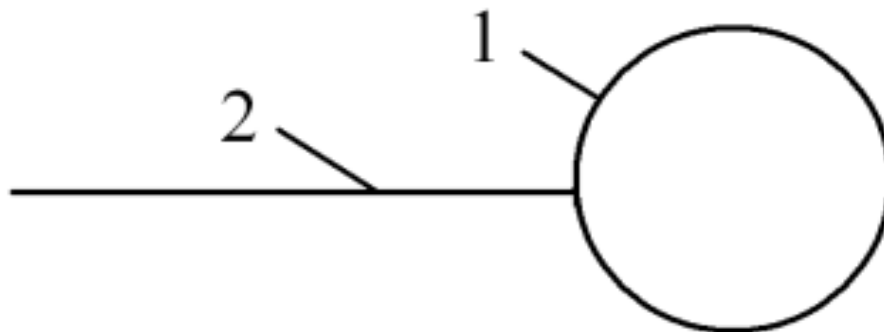
понижение поверхностного натяжения раствора при изменении концентрации ПАВ на единицу.

$$\text{tga} = \frac{OA}{OB} = - \frac{d\sigma}{dC}$$



Строение молекулы ПАВ

Молекулы ПАВ амфифильны, т.к. они состоят из 2-х частей – полярной (1) и неполярной (2).



Полярная группа обладает моментом диполя и интенсивным силовым полем.

($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CHO}$, и др.)

Все эти группы способны к гидратации и являются **гидрофильными**. Неполярная часть молекулы представляет собой **гидрофобную** углеводородную цепь или радикал.



Правило Дюкло - Траубе

Увеличение длины углеводородного радикала молекулы ПАВ на одну метиленовую группу $-\text{CH}_2-$ приводит к увеличению поверхностной активности в 3-3,5 раза.



Уравнение Шишковского

$$\sigma_0 - \sigma = a \cdot \ln(1 + bc)$$

a – константа для всего гомологического ряда;
 b – постоянная, характеризующая данное
поверхностно-активное вещество,
 c – концентрация ПАВ;
 σ_0 и σ – поверхностное натяжение раствора и
растворителя.



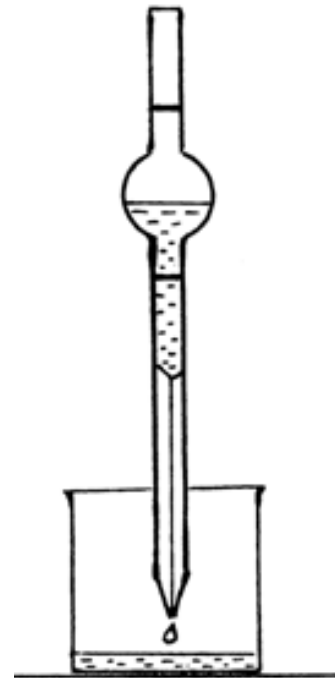
Методы измерения поверхностного натяжения

Сталагмометрический метод (метод счета капель)

При вытекании жидкости из капилляра сталагмометра вес образующейся капли в момент отрыва капли равен силе, стремящейся удержать каплю.

Чтобы исключить характеристики сталагмометра, подсчитывают число капель исследуемой и стандартной жидкостей:

$$\sigma_x = \sigma_0 \frac{n_0 d_x}{n_x d_0}$$



Метод отрыва кольца (Метод Дю Нуи)

Является одним из наиболее распространенных методов определения поверхностного натяжения жидкостей. Связь поверхностного натяжения с силой F , необходимой для отрыва от поверхности жидкости тонкого кольца радиуса R , хорошо смачиваемого жидкостью (краевой угол смачивания = 0 град), описывается выражением:

$$\sigma = \frac{kF}{4\pi} R$$

где величина k зависит от соотношения радиуса кольца и толщины проволоки, из которой оно сделано, а также от поверхностного натяжения жидкости; однако зависимость достаточно слаба, что позволяет с удовлетворительной надежностью использовать этот метод как относительный:

$$\sigma = \sigma_э \times \frac{F}{F_э} R$$

где величины $\sigma_э$ и $F_э$ относятся к эталонной жидкости





Избыточная адсорбция Гиббса

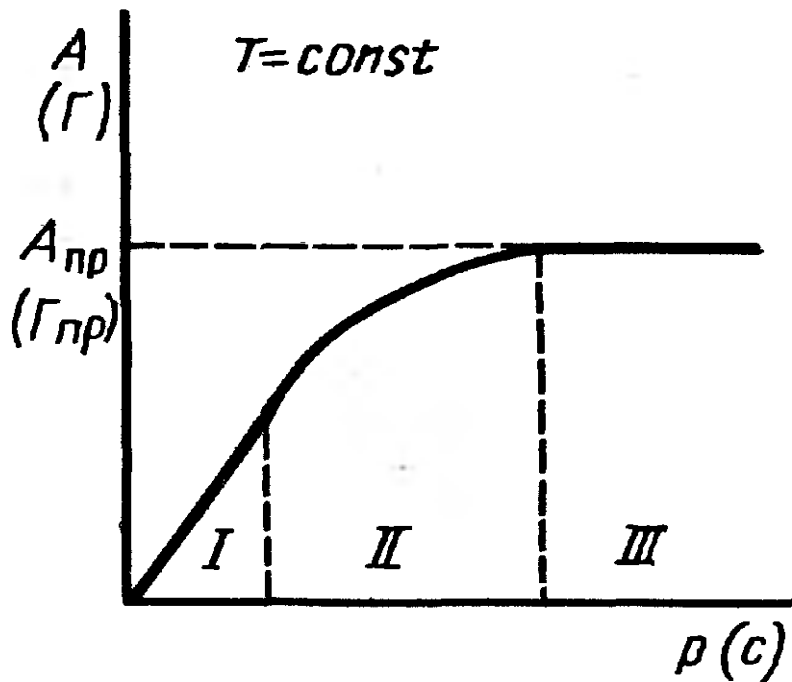
$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\delta \sigma}{\delta c} \right)$$

Если $\frac{\delta \sigma}{\delta c} < 0$

То вещества происходит накопление в поверхностном слое, $\Gamma > 0$ (адсорбция положительная).

Если $\frac{\delta \sigma}{\delta c} > 0$

То происходит уменьшение вещества в поверхностном слое, $\Gamma < 0$ (адсорбция отрицательная).



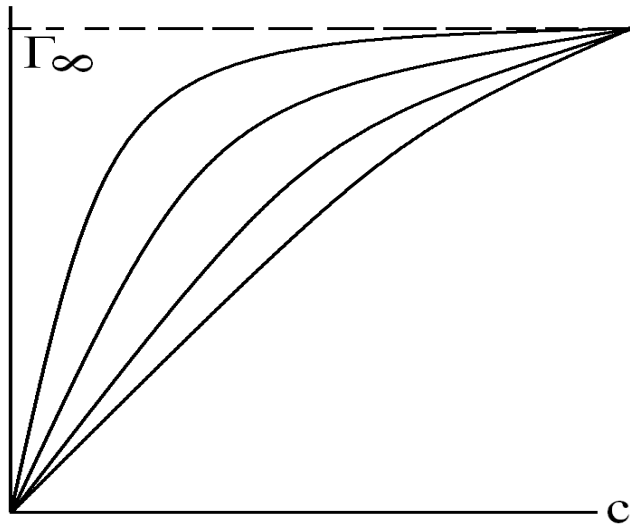


Предельная адсорбция

Принцип независимости поверхностного действия:

при адсорбции полярная группа, обладающая большим сродством к полярной фазе – воде, втягивается в воду, в то время как неполярный радикал выталкивается в неполярную фазу.

$$\Gamma_{\infty} = \frac{a}{RT}$$



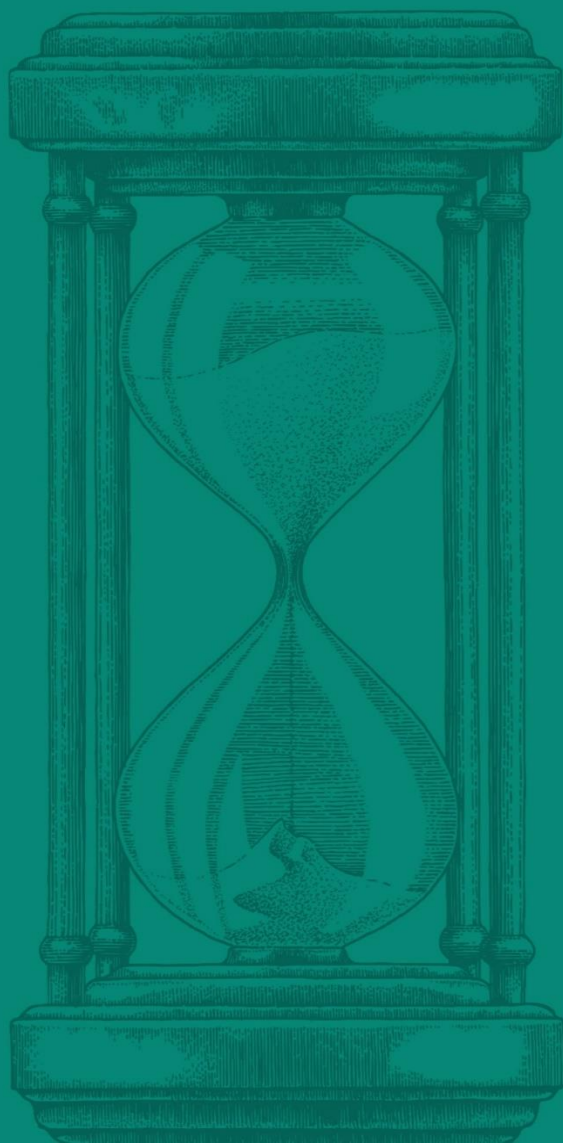
Используя представления Лэнгмюра о строении поверхностного слоя, можно рассчитать размеры ПАВ. Площадь поперечного сечения молекулы ПАВ

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A}$$

$$l = \frac{\Gamma_{\infty} M}{d}$$



ВОЛГОГРАДСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



Благодарю
за внимание!