

Государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Сибирский государственный медицинский университет»
Министерства здравоохранения Российской Федерации

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Томск
Сибирский государственный медицинский университет
2014

УДК 544.72(075.8)

ББК Г58я73

П 421 Поверхностные явления: учебное пособие / Л.И. Олишевец, Е.Н. Тверякова, О.Г. Кузнецова, Л.П. Тимофеева. – Томск: СибГМУ, 2014. – 83 с.

Учебное пособие подготовлено по дисциплине «физическая и коллоидная химия», соответствует Федеральному государственному образовательному стандарту высшего профессионального образования для студентов, обучающихся по специальности фармация (060108).

Учебное пособие предназначено для самостоятельной подготовки студентов к практическим занятиям по разделу «Поверхностные явления». В нем представлены теоретический материал, учебные вопросы по всем темам пособия и тестовые задания для самоконтроля знаний.

Рецензент:

И.А. Передерина – канд. хим. наук, доцент кафедры химии ВПО «Сибирский государственный медицинский университет»

Утверждено и рекомендовано к печати учебно-методической комиссией фармацевтического факультета (протокол № 7 от 24.04.2013) и Центральным методическим советом ГБОУ ВПО СибГМУ Минздрава России (протокол № 3 от 06.06.2013 г.).

© Сибирский государственный медицинский университет, 2014
© Л.И. Олишевец, Е.Н. Тверякова, О.Г. Кузнецова, Л.П. Тимофеева, 2014

ВВЕДЕНИЕ

В 1932 году выдающийся физико-химик Н.П. Песков писал: «Поверхность раздела – необычайно интересная вещь. Это и есть единство противоположностей. Молекулы, лежащие на поверхности, принадлежат обеим фазам. В этом смысле они объединяют в себе все те противоположные свойства, которые имеются в этих фазах».

Действительно, прилежащие слои резко отличаются по многим физико-химическим характеристикам (удельной энергии, плотности, электрической проводимости и др.) от свойств фаз в глубине их объема. Отличия связаны с определенной ориентацией молекул в поверхностных слоях и иным энергетическим состоянием их в сравнении с молекулами в объеме. Кроме того, в многокомпонентных системах (например, в растворах) состав поверхностного слоя, как правило, не совпадает с составом объемных фаз. Особенности поверхностных слоев обусловлены наличием избытка поверхностной энергии.

Процессы, протекающие на границе раздела фаз, называются **поверхностными**. К ним относятся адсорбция, смачивание, адгезия и другие.

Изучение физических и химических взаимодействий в поверхностных слоях необходимо для развития многих областей науки и практики. Поверхностные явления используются, например, в гетерогенном катализе, очистке жидкостей, извлечении ценных ионов металлов из разбавленных растворов, печатании, сварке металлов, пищевой промышленности и т.д.

Живые организмы представляют собой системы с очень развитыми поверхностями раздела, к которым относят кожные покровы ($1,5-1,6 \text{ м}^2$), поверхность эритроцитов ($2500-3800 \text{ м}^2$), поверхность капилляров печени (400 м^2), поверхность альвеол (около 1000 м^2) и т.д. Многие жизненно важные биохимические процессы в организме протекают на поверхности биологических мембран, поэтому для понимания их механизма необходимо знание основных закономерностей, которым подчиняются поверхностные явления. Важное значение поверхностных явлений для фармации определяется тем, что большинство лекарственных форм являются дисперсными системами с большой удельной поверхностью: порошки, таблетки, эмульсии, суспензии и т.д. Вопросы рациональной технологии, стабилизации, хранения, повышения эффективности терапевтического действия неразрывно связаны с исследованиями в области физикохимии поверхностных явлений.

1. АДСОРБЦИЯ

1.1. ПРИРОДА ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ

Поверхностный слой, возникающий на границе раздела различных фаз, согласно Гиббсу, представляет собой промежуточную фазу толщиной всего в несколько молекулярных диаметров. В ряде случаев поверхностный слой имеет толщину, примерно равную диаметру молекулы, и в этом случае его называют мономолекулярным.

Поверхностными явлениями называют процессы, происходящие на границе раздела фаз и обусловленные особенностями состава и строения поверхностного слоя.

Молекулы, атомы, ионы, находящиеся на поверхности раздела фаз, не равноценны по своему положению таким же частицам, находящимся в глубине фазы. Удобно рассмотреть в качестве примера систему, состоящую из жидкости и газа.

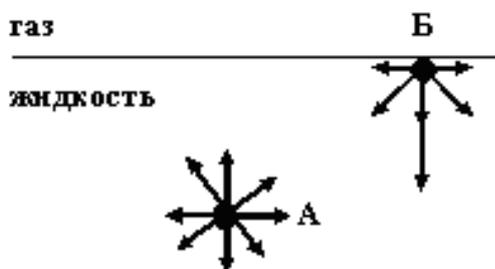


Рис. 1. Схема возникновения поверхностной энергии

Молекула А (рис. 1) внутри жидкости окружена со всех сторон другими молекулами. Силы взаимодействия при этом взаимно уравновешиваются, равнодействующая равна нулю. У поверхностных молекул силы, действующие со стороны жидкой и газообразной фаз, неодинаковы. Молекулярные взаимодействия в вертикальном направлении не уравновешены. Вследствие этого равнодействующая молекулярных сил не равна нулю и направлена вглубь жидкой фазы. Эту силу часто называют внутренним давлением.

Чем сильнее различаются межмолекулярные взаимодействия в граничащих фазах, тем больше внутреннее давление. Для жидкостей на границе с воздухом внутреннее давление очень велико, например, для воды $p = 14800$ атм. Внутреннее давление стремится втянуть молекулу вглубь жидкости.

Чтобы образовать межфазную поверхность, необходимо перевести часть молекул из объема жидкости на поверхность. Для этого надо совершить работу против внутреннего давления. Очевидно, что чем оно

больше, тем больше энергии требуется затратить. Эта энергия сосредотачивается в молекулах, находящихся на поверхности, и называется **свободной поверхностной энергией**.

Свободная поверхностная энергия зависит от количества частиц на поверхности раздела, а потому прямо пропорциональна площади раздела фаз и удельной энергии межфазной поверхности.

$$F = \sigma \cdot S \text{ при } V, T - \text{const}$$

$$G = \sigma \cdot S \text{ при } p, T - \text{const}$$

где σ – удельная свободная поверхностная энергия, равная работе, которую надо совершить, чтобы увеличить площадь межфазной поверхности на единицу. Она зависит от природы контактирующих фаз и температуры.

В зависимости от агрегатного состояния контактирующих фаз различают поверхностные явления для подвижной и неподвижной поверхности раздела. В системах газ-жидкость и жидкость-жидкость поверхность раздела подвижна, так как частицы поверхности раздела постоянно обновляются вследствие теплового движения молекул каждой фазы.

Удельную свободную поверхностную энергию для подвижных поверхностей раздела фаз называют коэффициентом поверхностного натяжения и обозначают $\sigma_{г/ж}$ или $\sigma_{ж/ж}$, где $[\sigma] = \text{Дж/м}^2$ или $(\text{Н} \cdot \text{м})/\text{м}^2 = \text{Н/м}$.

Существуют различные методы экспериментального определения поверхностного натяжения σ .

1. **Метод наибольшего давления образования пузырька.** Он сводится к измерению давления, при котором пузырек газа проскакивает через воду (p_0), а затем через исследуемую жидкость (p_x)

$$\frac{p_0}{\sigma_0} = \frac{p_x}{\sigma_x}; \quad \sigma_x = \sigma_0 \frac{p_x}{p_0}$$

где σ_0 – поверхностное натяжение воды,

σ_x – поверхностное натяжение исследуемой жидкости

2. **Метод капиллярного поднятия.** В нём измеряется высота h , на которую поднимается жидкость плотностью d по капилляру радиусом r

$$\sigma_x = \frac{r \cdot h \cdot d \cdot g}{2}$$

3. **Сталагмометрический метод (метод счета капель).** Производится подсчет числа капель воды n_0 , а затем исследуемой жидкости n_x , которые вытекают из одного и того же объема сталагмометра

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

где σ_0 – поверхностное натяжение воды,
 d_x – плотность исследуемой жидкости.

Поверхностное натяжение характеризует различия в интенсивности межмолекулярных взаимодействий соприкасающихся фаз. Чем больше эти различия, тем больше σ . Для границы жидкость-воздух можно пренебречь межмолекулярными взаимодействиями в воздухе, и значит, поверхностное натяжение характеризует интенсивность межмолекулярных сил в конденсированной фазе. В таблице 1 приведены значения σ некоторых веществ в жидком состоянии на границе с воздухом.

Таблица 1

Поверхностное натяжение на границе с воздухом ($t = 20^{\circ}\text{C}$)

Жидкость	σ, мДж/м²
Ртуть	485
Вода	72,75
Глицерин	66
Анилин	42,9
Бензол	28,9
Этиловый спирт	21,6

Поверхностное натяжение у различных жидкостей колеблется в значительных пределах (для полярных жидкостей σ больше, чем для неполярных) и зависит от температуры, давления, а для растворов и от концентрации растворенных веществ.

Поверхностное натяжение биологических жидкостей используется в диагностических целях. Так, поверхностное натяжение плазмы крови подвержено значительным колебаниям при различных заболеваниях. С возрастом человека поверхностное натяжение сыворотки крови уменьшается. Поверхностное натяжение играет значительную роль в таких явлениях, как деление клеток, фагоцитоз, пиноцитоз, изменение проницаемости клеточных мембран и др.

В системах газ - твердое тело или жидкость - твердое тело поверхность раздела неподвижна. Удельную свободную поверхностную энергию ($\sigma_{\text{г/ТВ}}$, $\sigma_{\text{ж/ТВ}}$) экспериментально определить трудно, но её значение можно оценить по способности твердой поверхности к смачиванию.

Свободная поверхностная энергия при постоянном давлении совпа-

дает с термодинамической функцией – энергией Гиббса, характеризующей состояние поверхности раздела фаз в гетерогенных системах. В соответствии со вторым законом термодинамики все самопроизвольные процессы происходят в направлении, приводящем к уменьшению энергии Гиббса, поэтому поверхностные явления самопроизвольно протекают только в тех случаях, когда свободная поверхностная энергия системы уменьшается ($\Delta G < 0$).

Поскольку свободная поверхностная энергия зависит от двух параметров – σ и S , то и все поверхностные явления совершаются самопроизвольно, если при этом снижается удельная свободная поверхностная энергия ($\Delta\sigma < 0$), уменьшается площадь поверхности раздела фаз ($\Delta S < 0$) или происходит такое изменение этих величин, чтобы $\Delta G = \Delta\sigma \cdot \Delta S < 0$.

К самопроизвольным поверхностным явлениям, которые сопровождаются уменьшением G за счет уменьшения площади поверхности, относятся

коалесценция – слияние капель жидкости или пузырьков газа;

коагуляция – слипание частиц в дисперсных системах.

К самопроизвольным поверхностным явлениям, сопровождающимся уменьшением G за счет снижения удельной свободной поверхностной энергии σ , относятся **сорбция** и её последствия: смачивание, эмульгирование и др.

1.2. СОРБЦИЯ И ЕЁ ВИДЫ

Процессы поглощения газов или растворенных веществ твердыми материалами или жидкостями носят общее название **сорбции**. Если сорбция идет только на поверхности, то её называют **адсорбцией**. Она приводит к увеличению концентрации вещества на границе раздела фаз. Если поглощаемое вещество диффундирует вглубь поглотителя, явление называется **абсорбцией**. То вещество, на поверхности которого идет адсорбция, называется **адсорбентом**, а которое адсорбируется – **адсорбатом (адсорбтивом)**. Адсорбцию Γ обычно выражают соотношением количества адсорбата X , приходящегося на единицу площади адсорбента S (кмоль/м²)

$$\Gamma = \frac{X}{S}$$

Если адсорбентом является твердое пористое тело, общую поверхность которого определить невозможно, то величину адсорбции Γ от-

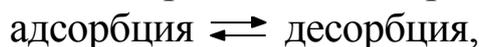
носят к единице массы адсорбента m (кмоль/кг)

$$\Gamma = \frac{X}{m}$$

Между адсорбентом и адсорбатом возникают адсорбционные силы. В зависимости от их природы рассматривают два крайних случая: **физическую** и **химическую** адсорбцию.

Физическая адсорбция возникает за счет Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. Она характеризуется

1) обратимостью, т.е. может протекать обратный процесс – **десорбция**. Скорость адсорбции с течением времени уменьшается, а скорость десорбции увеличивается, что приводит к адсорбционному равновесию



при котором скорости двух противоположных процессов становятся одинаковыми;

2) при повышении температуры величина адсорбции уменьшается, так как увеличивается скорость десорбции;

3) малой специфичностью;

4) при физической адсорбции могут иметь место как нелокализованная адсорбция, когда молекулы адсорбата способны передвигаться по поверхности адсорбента, так и локализованная адсорбция.

С физической адсорбцией связаны стабилизация дисперсных систем, стирка, ощущение вкуса, запаха и др.

Химическая адсорбция (хемосорбция) является химическим процессом, поэтому

1) необратима;

2) с повышением температуры величина адсорбции увеличивается;

3) специфична, т.е. адсорбция происходит, если возможна химическая реакция между адсорбентом и адсорбатом;

4) молекулы адсорбата связаны с адсорбентом прочными химическими силами и не могут перемещаться по поверхности последнего, поэтому химическая адсорбция локализованная.

Примером является адсорбция кислорода на алюминии, приводящая к образованию поверхностной оксидной пленки.

Уравнение адсорбции устанавливает функциональную связь величины адсорбции с равновесной концентрацией и температурой $\Gamma = f(C, T)$, если адсорбция идет из растворов, и равновесным давлением и температурой $\Gamma = f(P, T)$, если адсорбируется газ.

При постоянной температуре адсорбированное количество вещества есть функция равновесной концентрации $\Gamma = f(C)_T$ или рав-

новесного давления $\Gamma = f(P)_T$, а графическая зависимость называется изотермой адсорбции и имеет вид кривой, на которой можно выделить три участка: I и III – прямолинейные, II – криволинейный.

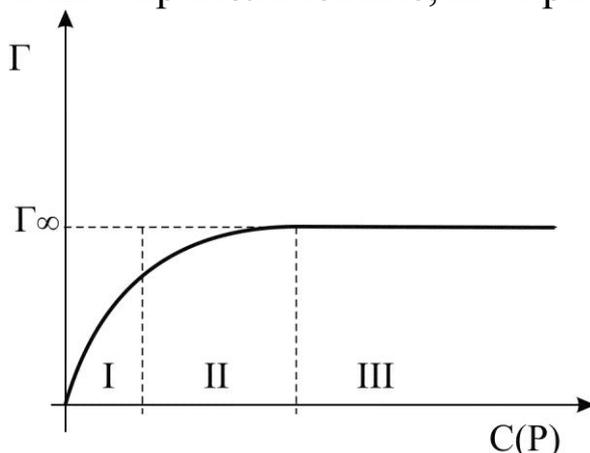


Рис. 2. Изотерма мономолекулярной адсорбции

1.3. ТЕОРИЯ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ ЛЕНГМЮРА

В настоящее время нет общей теории, которая достаточно корректно описывала бы все виды адсорбции на различных адсорбентах и разных поверхностях раздела фаз. Широкое применение нашла теория Ленгмюра о мономолекулярном слое. В основе её лежат следующие положения

1. Адсорбция является локализованной и вызывается силами, близкими к химическим.
2. Адсорбция молекул адсорбата происходит на активных центрах, каковыми являются пики, ребра, возвышения, имеющиеся на любой поверхности.
3. Активные центры характеризуются большой ненасыщенностью силового поля, что позволяет им удерживать молекулы адсорбата.
4. Каждый активный центр обладает малым радиусом действия и способен насыщаться. Поэтому активный центр может провзаимодействовать только с одной молекулой адсорбата. В результате на поверхности адсорбента образуется только один слой адсорбата (мономолекулярный слой).
5. Адсорбированные молекулы удерживаются данным активным центром в течение определенного времени, после чего отрываются от активного центра, а он адсорбирует новые молекулы.
6. Силы взаимодействия между адсорбированными молекулами не учитываются.

На основании приведенных положений было выведено уравнение изотермы локализованной адсорбции

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{A+C}$$

где C – равновесная концентрация,

A – константа адсорбционного равновесия (отношение скоростей десорбции и адсорбции),

Γ_{∞} – предельная адсорбция.

Из уравнения следует, что

1) при малых концентрациях ($C \ll A$) адсорбция пропорциональна концентрации

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{A} = K \cdot C, \quad K = \frac{\Gamma_{\infty}}{A}$$

Это соответствует первому участку (I) изотермы адсорбции и отвечает относительно свободной поверхности адсорбента;

2) при высоких концентрациях ($C \gg A$) адсорбция стремится к предельному значению, т.е. величина адсорбции не зависит от концентрации $\Gamma = \Gamma_{\infty}$. На изотерме это прослеживается на третьем участке (III), когда поверхность адсорбента полностью заполнена.

Константы в уравнении Ленгмюра находятся графическим методом, для чего исходное уравнение приводится к виду уравнения прямой

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{A+C}{\Gamma_{\infty} \cdot C}, \quad \frac{1}{\Gamma} = \frac{A}{\Gamma_{\infty}} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}}$$

Зависимость между $\frac{1}{\Gamma}$ и $\frac{1}{C}$ характеризуется прямой линией

(рис. 3), тангенс угла наклона которой равен $\frac{A}{\Gamma_{\infty}}$, а отрезок, отсекаемый

на оси ординат, равен $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$.

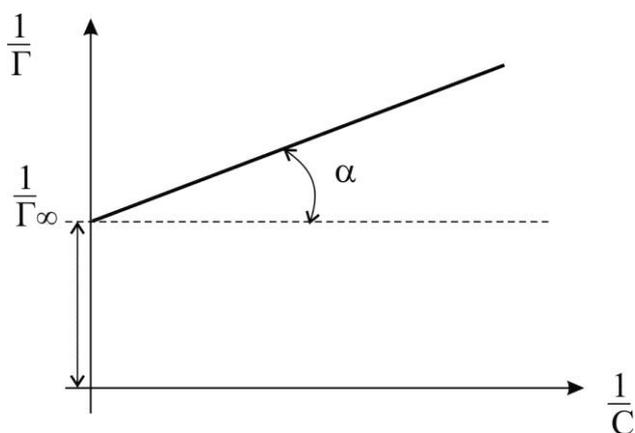


Рис. 3. Графическое определение коэффициентов A и Γ_{∞} уравнения Ленгмюра

Используя представления Ленгмюра о предельной величине адсорбции, можно рассчитать площадь поперечного сечения молекулы. Предельная адсорбция (Γ_∞) численно равна избыточному количеству вещества (моль), приходящемуся на единицу поверхности (м^2). Произведение предельной адсорбции на постоянную Авогадро ($\Gamma_\infty \cdot N_A$) определяет число молекул, занимающих единицу площади. Из этого следует, что площадь поперечного сечения молекулы в насыщенном адсорбционном слое можно рассчитать по уравнению:

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

Уравнение Ленгмюра пригодно как для описания адсорбции растворенных веществ, так и для адсорбции газов. В последнем случае концентрацию заменяют пропорциональной величиной – давлением газа.

Наряду с мономолекулярной может наблюдаться полимолекулярная адсорбция, которая описывается теорией Поляни (1915 г.). Брунауэр, Эммет и Теллер (1935-1940 гг.) попытались обобщить представления Ленгмюра и Поляни и описать изотермы адсорбции различной формы с помощью одного уравнения (Теория БЭТ).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Молекулы, находящиеся на поверхности раздела фаз, вследствие некомпенсированности действующих на них сил обладают повышенной энергией. Мерой поверхностной энергии является поверхностное натяжение (σ), равное термодинамически обратимой изотермической работе, которую необходимо совершить для увеличения площади межфазной поверхности на единицу. Чем сильнее различаются межмолекулярные взаимодействия в граничащих фазах, тем больше поверхностное натяжение.

Любые процессы протекают самопроизвольно, если они сопровождаются уменьшением свободной энергии. Это связано с уменьшением величины межфазной поверхности или с уменьшением поверхностного натяжения. Стремление частиц принять сферическую форму, процессы коагуляции и коалесценции характерны для индивидуальных веществ, поверхностное натяжение которых постоянно. В тех случаях, когда постоянна площадь межфазной поверхности, самопроизвольно происходят процессы адсорбции – накопления в поверхностном слое частиц, понижающих поверхностное натяжение.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какова причина возникновения избыточной поверхностной энергии?
2. Что называется поверхностным натяжением? От чего зависит величина σ ?
3. Какова причина протекания поверхностных явлений?
4. Чем отличается физическая адсорбция от химической?
5. В каких единицах измеряется адсорбция?
6. Объясните физический смысл констант в уравнении Ленгмюра.
7. Что такое изотерма адсорбции?
8. Энергия связи между адсорбатом и адсорбентом составляет 215 кДж/моль. Какой вид адсорбции имеет место?
9. Удельная поверхность непористой сажи равна $73,7 \text{ м}^2/\text{кг}$. Рассчитайте площадь, занимаемую молекулой бензола в плотном монослое при температуре 293 К, если $\Gamma_{\infty} = 25,2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/кг}$
(Ответ: $S_0 = 0,48 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$)
10. Активная поверхность силикагеля (SiO_2) составляет $465 \text{ м}^2/\text{г}$. На силикагеле массой 10 г адсорбировали 5 мг брома. Рассчитайте, сколько молекул брома поглощается 1 см^2 силикагеля.
(Ответ: $3,9 \cdot 10^{11}$)

2. АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ – ГАЗ

Свободная поверхностная энергия жидкости G равна произведению поверхности S на поверхностное натяжение σ

$$G = \sigma \cdot S$$

У чистых жидкостей при неизменной температуре G может уменьшаться за счет уменьшения S , а в растворе – в связи с изменением σ . Это может происходить в результате адсорбции растворенных веществ.

По способности веществ влиять на σ жидкости они подразделяются на поверхностно-активные (ПАВ), поверхностно-инактивные (ПИВ) и индифферентные (безразличные).

2.1. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

1. К ПАВ относятся вещества, способные снижать поверхностное натяжение, так как $\sigma_{\text{пав}} < \sigma_{\text{жидкости}}$. Поверхностно-активными по отношению к воде являются вещества менее полярные, чем вода.

2. В 1878 г. американский ученый Дж. Гиббс вывел уравнение, связывающее величину адсорбции вещества (Γ) с его способностью изменять поверхностное натяжение раствора $(\frac{d\sigma}{dc})$

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \left(\frac{d\sigma}{dc}\right)$$

где C – концентрация, моль/л;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,3 Дж/моль·К;

T – абсолютная температура, К;

$(\frac{d\sigma}{dc})$ – изменение поверхностного натяжения с концентрацией при

неизменной величине поверхности.

3. У ПАВ $(\frac{d\sigma}{dc}) < 0$, т.е. с увеличением их концентрации поверхностное натяжение раствора уменьшается. Графически эта зависимость изображается кривой – изотермой поверхностного натяжения (рис. 4). Из графика видно, что для ПАВ характерно резкое снижение σ даже при малых концентрациях. По мере роста концентрации ПАВ график становится более пологим и, наконец, переходит в горизонтальную прямую. Это означает, что поверхностное натяжение достигло своего минимального значения. При этих условиях на поверхности

жидкости образуется сплошной мономолекулярный слой ПАВ и дальнейшая адсорбция уже невозможна.

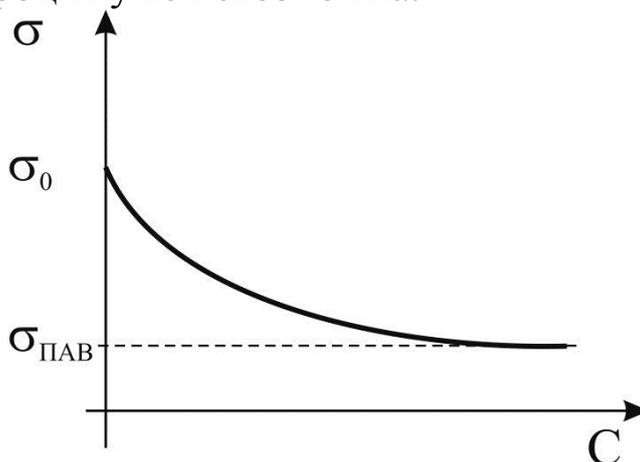


Рис. 4. Изотерма поверхностного натяжения для ПАВ

Из уравнения Гиббса следует, что при $(\frac{d\sigma}{dc}) < 0$ величина $\Gamma > 0$.

Для ПАВ характерна положительная адсорбция, когда поверхностная концентрация молекул ПАВ больше, чем в объеме.

4. Молекулы ПАВ имеют дифильное строение: они содержат полярную и неполярную группы. Полярными свойствами обладают такие атомные группировки, как $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_2\text{OH}$ и др. Они способны к гидратации и являются гидрофильными. Неполярная часть молекул ПАВ представляет собой гидрофобную углеводородную цепь или ароматический радикал. Таким образом, поверхностно-активными по отношению к воде являются спирты, амины, жирные кислоты, мыла, белки и т.д.

5. Для изображения молекул ПАВ приняты условные обозначения. Прямая или волнистая линия обозначает углеводородный радикал, а кружочек – полярную группу. Благодаря дифильному строению ПАВ их молекулы самопроизвольно образуют ориентированный монослой на поверхности раздела фаз: полярные группы молекул располагаются в водной (полярной) фазе, а гидрофобные радикалы – в менее полярной фазе. Причиной такой ориентации является то, что энергия взаимодействия молекул воды друг с другом больше, чем с гидрофобными частями молекул ПАВ: $E_{\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}} > E_{\text{H}_2\text{O} - \text{ПАВ}}$. Схематично ориентацию молекул ПАВ можно изобразить следующим образом (рис. 5).

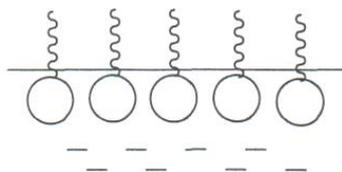


Рис. 5. Ориентация ПАВ на границе жидкость-газ

6. Способность ПАВ снижать поверхностное натяжение количественно оценивается поверхностной активностью $q = - \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)$. В гомологических рядах прослеживаются четкие закономерности в изменении поверхностной активности: она возрастает по мере увеличения длины углеводородного радикала и зависит от неполярности вещества. В конце XIX века Дюкло и Траубе на основании большого экспериментального материала сформулировали правило: **при увеличении длины углеводородной цепи на группу**

-CH₂- поверхностная активность возрастает в 3 - 3,5 раза. Иными словами, увеличение длины цепи в арифметической прогрессии приводит к росту поверхностной активности в геометрической прогрессии. На рисунке 6 приведены изотермы поверхностного натяжения для ряда кислот. Из графика видно, что $q_1 < q_2 < q_3 < q_4$.

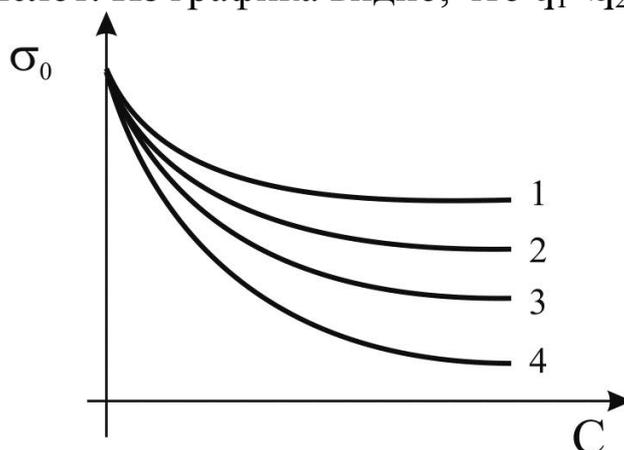


Рис. 6. Изотермы поверхностного натяжения некоторых кислот

1. CH₃COOH – уксусная кислота,
2. CH₃CH₂COOH – пропионовая кислота,
3. CH₃(CH₂)₂COOH – масляная кислота,
4. CH₃(CH₂)₃COOH – изовалериановая кислота.

Правило справедливо для водных растворов и обращается для углеводородных сред. Действительно, чем длиннее углеводородная цепь, тем неполярней вещество, тем в большей степени его молекулы выталкиваются водой на поверхность, так как $E_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}} > E_{\text{H}_2\text{O}-\text{пав}}$.

Правило Дюкло-Траубе явилось теоретической основой синтеза современных моющих средств.

7. В соответствии с правилом Дюкло-Траубе величина адсорбции возрастает с удлинением цепи в гомологическом ряду, но для всех членов ряда она стремится к одной и той же предельной величине Γ_{∞} , называемой предельной адсорбцией (рис. 7).

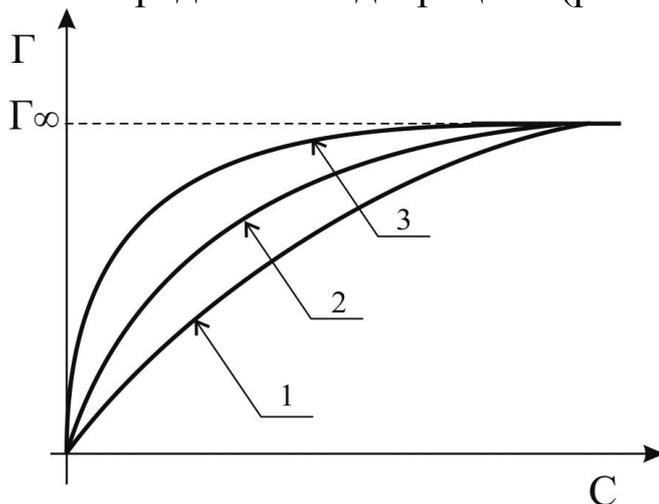


Рис. 7. Серия изотерм адсорбции на границе раствор-газ для гомологического ряда ПАВ
1 – для низшего члена ряда, 3 – для высшего члена ряда

Наличие Γ_{∞} является доказательством существования мономолекулярного слоя ПАВ на поверхности жидкости. При малых концентрациях в области, далекой от насыщения, углеводородные цепи, вытолкнутые в воздух, «плавают» на поверхности воды, тогда как полярная группа погружена в воду. Взаимодействие между молекулами ПАВ незначительно, монослой называют газообразными (рис. 8а). С ростом концентрации число молекул в поверхностном слое увеличивается, цепи поднимаются и в пределе приобретают вертикальное положение (рис. 8б).

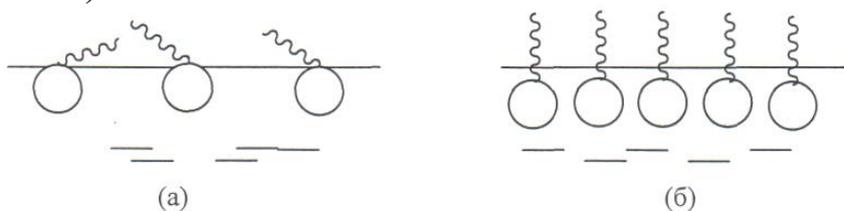


Рис. 8. Схема образования мономолекулярного слоя

При такой ориентации изменение длины цепи не изменяет площади, занятой молекулой в поверхностной слое, а следовательно, не изменяет количества молекул, приходящихся на единицу поверхно-

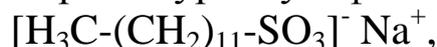
сти, пропорционального Γ_{∞} . Такие монослои называются конденсированными.

8. По способности молекул диссоциировать на ионы ПАВ подразделяются на два больших класса: ионогенные (диссоциирующие) и неионогенные (недиссоциирующие).

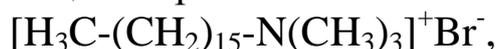
Ионогенные ПАВ, в свою очередь, классифицируют на

- 1) анионактивные, дающие при диссоциации поверхностно-активный анион: мыла RCOOMe ($\text{Me} - \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$), сульфокислоты, их соли и другие соединения;
- 2) катионактивные, образующие при диссоциации поверхностно-активный катион: соли аминов, четвертичных аммониевых оснований, алкил-пиридиновых соединений;
- 3) амфотерные, способные в зависимости от pH проявлять анионактивные свойства (в щелочной среде) или катионактивные свойства (в кислой среде): алкиламинокислоты и др.

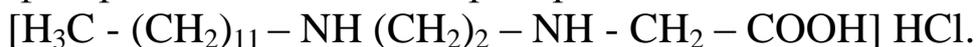
В качестве примера анионактивных ПАВ, применяемых в медицине, можно привести натрия лаурилсульфат



катионактивных ПАВ – цетилтриметиламмония бромид



к амфотерным относится хлоридрат алкилдиаминоэтилглицина



Катионактивные и анионактивные ПАВ применяют в хирургии в качестве антисептиков. Например, четвертичные аммониевые соединения приблизительно в 300 раз эффективнее фенола по губительному действию в отношении микроорганизмов. При длине алкильного радикала от C_8 до C_{14} ПАВ обладают ярко выраженной антифаговой активностью. Антимикробное действие ПАВ связывают с их влиянием при адсорбции на проницаемость клеточных мембран, а также ингибирующим действием на ферментные системы микроорганизмов.

Неионогенные ПАВ получают при взаимодействии высших спиртов, кислот или фенолов с молекулами оксида этилена. Получаются соединения типа $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}$. Чем длиннее оксиэтиленовая цепочка, тем более выражены гидрофильные свойства. Широкое применение нашли в фармации в роли стабилизаторов спаны и твины (сложные эфиры жирных кислот, сорбита или оксиэтилированного сорбита).

2.2. ПОВЕРХНОСТНО-ИНАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

1. К ним относятся вещества, у которых $\sigma_{\text{ПИВ}} > \sigma_{\text{жидкости}}$. Они не могут накапливаться в поверхностном слое, так как это приводило бы к увеличению σ жидкости и свободной поверхностной энергии, что термодинамически невозможно.
2. Для них $(\frac{d\sigma}{dc}) > 0$. Это значит, что в результате диффузии молекулы ПИВ могут подходить к межфазной поверхности и незначительно увеличивать σ жидкости (рис. 9).
3. Из уравнения Гиббса следует, что при $(\frac{d\sigma}{dc}) > 0$ $\Gamma < 0$. Говорят, что для ПИВ характерна отрицательная адсорбция, т.е. концентрация ПИВ в объеме больше, чем на поверхности.
4. ПИВ имеют большое сродство к жидкости и хорошо в ней растворяются. По отношению к воде поверхностно-инактивными веществами являются неорганические электролиты: кислоты, щелочи, соли, а также некоторые органические соединения, например, а) муравьиная кислота, б) аминоксусная кислота



2.3. ИНДИФФЕРЕНТНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Это вещества, которые, будучи растворенными в воде, не изменяют её поверхностного натяжения. Для них $(\frac{d\sigma}{dc}) = 0$ и $\Gamma = 0$, т.е. молекулы этих веществ равномерно распределяются между поверхностным слоем и объемом раствора. Примером индифферентного к воде вещества служит сахар.

Таким образом, на границе жидкость-газ адсорбируются ПАВ, оказывая значительное влияние на σ жидкости, к которой добавляются (рис. 9).

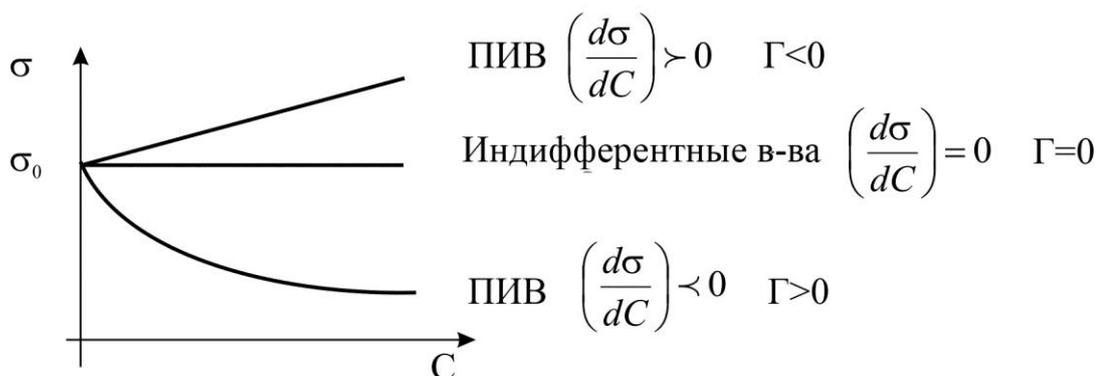


Рис. 9. Зависимости поверхностного натяжения от концентрации

2.4. ЗНАЧЕНИЕ АДсорбЦИИ НА ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ – ГАЗ

Изучение мономолекулярных пленок позволило определить поперечный размер S_0 молекул. Так, S_0 всех жирных кислот равен $20 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$, а предельных спиртов $25 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$. Из величины предельной адсорбции была найдена также длина молекулы δ . Экспериментальные данные показывают, что длина молекулы ПАВ (δ) пропорциональна числу атомов углерода в углеводородном радикале (n_C), и $\delta / n_C = 0,13 \text{ нм}$ для всего ряда. Величина $0,13 \text{ нм}$ близка к диаметру атома углерода. Таким образом, размеры молекул впервые в истории химии были определены коллоидно-химическим методом. В дальнейшем эти результаты были подтверждены другими способами.

Изучение поверхностной активности позволило ввести в науку понятие **гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ)**. ГЛБ заключается в том, что в молекуле любого ПАВ имеется определенное соотношение между активностями гидрофильных и гидрофобных групп, от которого зависит пригодность ПАВ для той или иной цели. Так, для пеногасителей нужны ПАВ, у молекул которых гидрофобные свойства значительно превосходят гидрофильные. Для получения эмульсий «масло в воде» необходимы ПАВ, у молекул которых гидрофильные свойства уже становятся заметными. У ПАВ, используемых в качестве моющих средств, гидрофобные свойства выражены меньше, чем гидрофильные.

Представления об ориентации молекул ПАВ в насыщенном адсорбционном слое сыграло большую роль в развитии учения о структуре биологических мембран. Согласно первой модели (1931-1933 гг.), основным элементом мембранных структур клетки является бимолекулярный слой из молекул липидов, полярные группировки ко-

торых направлены наружу, а неполярные углеводородные радикалы – внутрь.

В организме различные белковые, липопротеидные, нуклеопротеидные и другие молекулярные слои играют большую роль в жизнедеятельности клеток. С образованием монослоя из ПАВ крови на пузырьках газа связана «кессонная болезнь», наблюдающаяся у водолазов. В их скафандры воздух подается под давлением, и, следовательно, в крови водолазов растворяется повышенное количество газов. При слишком быстром поднятии на поверхность давление в скафандрах резко понижается, и значительная часть газов выделяется в виде пузырьков. На них и образуется поверхностная пленка ПАВ. Такие пузырьки теряют способность деформироваться, поэтому они закупоривают мелкие сосуды в различных тканях и органах, что может привести к тяжелым заболеваниям или даже к гибели человека.

Такая же патология может возникнуть при разгерметизации самолетов, скафандров летчиков при высотных полетах, а также космических кораблей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Адсорбция ПАВ – самопроизвольный процесс, сопровождающийся уменьшением свободной поверхностной энергии за счет снижения поверхностного натяжения на границе жидкость-газ.

Основным уравнением адсорбции является уравнение Гиббса, связывающее величину избыточной адсорбции с концентрацией ПАВ и его поверхностной активностью. Поверхностная активность обусловлена дифильным строением молекул: полярные группы втягиваются вглубь фазы, а неполярные углеводородные радикалы выталкиваются в неполярную среду, снижая тем самым поверхностное натяжение. С увеличением углеродной цепи на группу – CH_2 – поверхностная активность увеличивается в 3-3,5 раза (правило Дюкло-Траубе).

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какие вещества называются поверхностно-активными?
2. Почему ПАВ способны накапливаться в поверхностном слое, а ПИВ – нет?
3. Как изменяется поверхностная активность в гомологических рядах?
4. Как ориентируются молекулы ПАВ в насыщенном адсорбционном слое?
5. Что такое гидрофилизация поверхности? Как её проводят?
6. Какая зависимость описывается изотермой поверхностного натяжения?
7. Одинаковы или различны значения максимально возможной адсорбции пропионовой кислоты и н-валериановой кислоты на границе раздела жидкость – газ?
8. Во сколько раз поверхностная активность уксусной кислоты больше или меньше поверхностной активности масляной кислоты при условии равенства концентраций их разбавленных растворов?
(Ответ: в 9 раз)
9. Рассчитайте величину адсорбции при 17°C для $0,01 \text{ кмоль/м}^3$ раствора н-гептиловой кислоты, если поверхностная активность, определенная Ребиндером, равна $7,6 \text{ м} \cdot \text{Дж} / \text{кмоль}$.
10. Определите поверхностную активность масляной кислоты на границе водного раствора с воздухом при 20°C по следующим данным:

$C, \text{ кмоль/м}^3$	0	0,02	0,05	0,104	0,246
$\sigma, \text{ дин/см}$	72,53	68,12	63,53	58,6	50,3

Рассчитайте адсорбцию при концентрации раствора $0,08 \text{ кмоль/м}^3$

3. АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО – РАСТВОР

Твердые адсорбенты – это природные и искусственные материалы с большой наружной и внутренней поверхностью, на которой происходит адсорбция из граничащих с ней растворов. Непористые адсорбенты (порошкообразные вещества) обладают наружной поверхностью. Для пористых адсорбентов (активные угли, силикагели, алюмогели и др.) характерна внутренняя поверхность.

Поверхность твердого тела, так же как и жидкости, обладает избытком свободной поверхностной энергии, поэтому на границе твердое тело - раствор происходит адсорбция веществ, понижающих запас поверхностной энергии. Адсорбция твердыми телами зависит от величины поверхности: чем сильнее раздроблено твердое тело или чем больше его пористость, тем больше его поверхность и способность к адсорбции. При адсорбции происходит заполнение поверхности адсорбента частицами вещества до тех пор, пока между веществами, находящимися на поверхности и оставшимися в окружающей среде, не установится состояние динамического равновесия.

Адсорбция из растворов имеет сложный характер, поскольку за активные центры адсорбента конкурируют растворенное вещество и растворитель. К тому же между ними идет взаимодействие. Различают два вида адсорбции

- 1) молекулярную (адсорбцию неэлектролитов), когда твердое тело адсорбирует молекулы адсорбата;
- 2) ионную, когда адсорбент избирательно поглощает из раствора электролита один из видов ионов растворенного вещества.

3.1. МОЛЕКУЛЯРНАЯ АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ

Явление адсорбции из растворов твердыми телами было открыто и изучено в 1785 г. русским химиком и фармацевтом Т.Е.Ловицем (1757-1804).

Неэлектролиты и слабые электролиты адсорбируются на поверхности твердого тела в виде молекул. В результате адсорбции концентрация растворенного вещества в растворе уменьшается. Величину адсорбции определяют по разности концентраций исходного и равновесного растворов адсорбата

$$\Gamma = \frac{x}{m} = \frac{(c_0 - c_{\text{равн.}}) \cdot V}{1000 \cdot m}$$

где V – объем, из которого ведется адсорбция, мл
 m – масса адсорбента, г
 C_0 – концентрация до адсорбции, моль/л
 $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация, моль/л

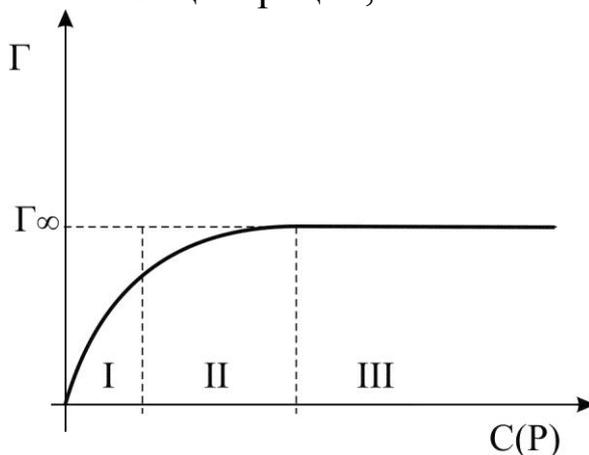


Рис. 10. Изотерма адсорбции

Изотерма адсорбции имеет вид параболы (рис. 10). Ход кривой для средних концентраций (участок 2) описывает эмпирическое уравнение Фрейндлиха

$$\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{1/n}, \text{ где } \beta \text{ и } \frac{1}{n} \text{ – константы.}$$

Физический смысл β становится ясным, если положить $C = 1$ моль/л, тогда $\beta = \Gamma$, т.е. β – величина адсорбции при концентрации, равной единице.

$\frac{1}{n}$ – адсорбционный показатель, принимающий значения в пределах 0,1-1.

β и $\frac{1}{n}$ зависят от природы адсорбента, адсорбата и температуры.

При логарифмировании уравнение Фрейндлиха переходит в линейную форму:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg \beta + \frac{1}{n} \lg c$$

и в координатах $\lg \frac{x}{m}$ - $\lg C$ изотерма имеет вид прямой (рис. 11). Линейная изотерма позволяет определить графически константы уравнения: отрезок на оси ординат - $\lg \beta$, а $\text{tg } \alpha = \frac{1}{n}$

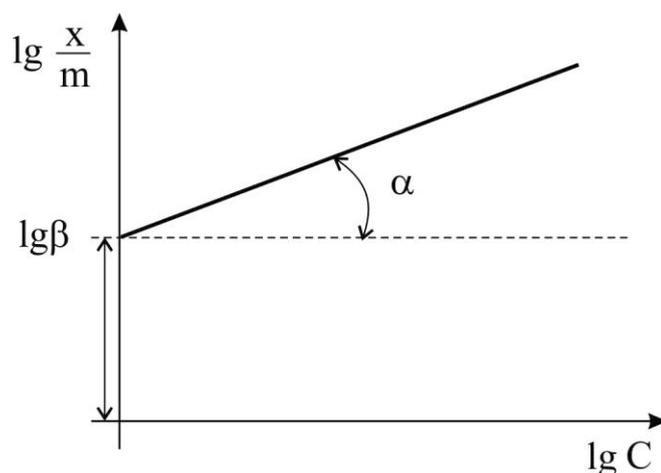


Рис. 11. График для определения констант уравнения адсорбции Фрейндлиха

3.2. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ АДСОРБЦИЮ

1. Растворитель (среда). Молекулы растворенного вещества и среды – конкуренты в борьбе за активные центры, поэтому чем хуже адсорбируется среда на адсорбенте, тем лучше происходит адсорбция растворенного вещества. Можно считать, что чем больше поверхностное натяжение самой среды, тем меньше её молекулы склонны к адсорбции, тем полней адсорбция растворенного вещества. По этой причине адсорбция на твердом теле хорошо идет из водных растворов и хуже из растворов углеводов, спиртов и других органических жидкостей со сравнительно малым поверхностным натяжением.

2. Природа адсорбента. Поверхности адсорбентов бывают гидрофильные (смачиваемые водой) и гидрофобные (несмачиваемые водой). Из водных растворов следует вести адсорбцию на гидрофобных адсорбентах, а из углеводородных сред – на гидрофильных. Так, в адсорбционной терапии широкое применение нашел активированный уголь, обладающий гидрофобной поверхностью. Для очистки нефтепродуктов от примесей используют различные сорта гидрофильных глин.

3. Природа адсорбата. По правилу уравнивания полярностей Ребиндера (1898-1972), вещество **С** может адсорбироваться на поверхности раздела фаз **А** и **В** в том случае, если его присутствие приводит к уравниванию полярностей этих фаз.

Полярность фазы можно характеризовать величиной ε –

диэлектрической проницаемостью. Чем больше ϵ , тем больше полярность фазы.

Исходя из правила Ребиндера, можно записать $\epsilon_B > \epsilon_C > \epsilon_A$ или $\epsilon_B < \epsilon_C < \epsilon_A$. Пользуясь правилом уравнивания полярностей, можно сделать ряд выводов, касающихся адсорбции ПАВ из растворов. Так, для адсорбции ПАВ из водных растворов следует использовать неполярные (гидрофобные) твердые тела. В этом случае выполняется условие ϵ (адсорбента) $< \epsilon$ (ПАВ) $< \epsilon$ (H₂O). Адсорбция будет тем больше, чем значительнее разница ϵ (адсорбента) – ϵ (H₂O).

При адсорбции молекулы ПАВ строго ориентированы: полярная часть направлена в воду, неполярная – к адсорбенту (рис. 12 а).

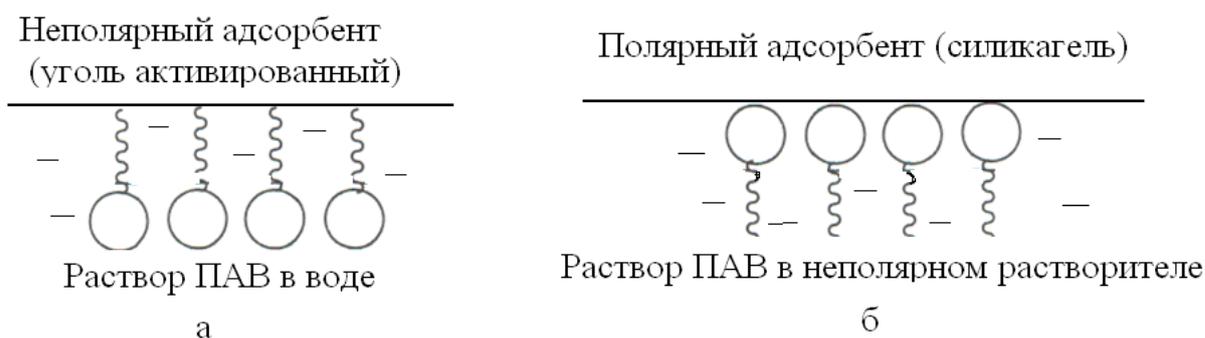


Рис.12. Ориентация молекул ПАВ на границе твердое тело-раствор

Этим правилом объясняется тот факт, что в водных растворах стирального порошка (ПАВ) гораздо легче и быстрее стираются синтетические ткани, чем хлопчатобумажные или льняные, так как последние являются более полярными, а значит,

$$\epsilon (\text{H}_2\text{O}) - \epsilon (\text{синтетика}) > \epsilon (\text{H}_2\text{O}) - \epsilon (\text{х/б}),$$

и адсорбция стирального порошка на синтетической ткани больше, чем на хлопчатобумажной или льняной.

Для адсорбции ПАВ из неполярных растворителей (бензола, толуола и др.) следует использовать полярные (гидрофильные) адсорбенты (силикагель, глину и др). Ориентация молекул ПАВ такова: неполярный углеводородный радикал направлен в неполярный растворитель, а полярная часть молекулы взаимодействует с полярным адсорбентом (рис. 12 б). В этом случае выполняется неравенство ϵ (бензол) $< \epsilon$ (ПАВ) $< \epsilon$ (адсорбент).

Можно отметить и частные правила.

1. С увеличением молярной массы растворенного вещества его адсорбционная способность возрастает.

2. Ароматические соединения адсорбируются лучше, чем алифатические.

3. Непредельные органические соединения адсорбируются лучше, чем предельные.

4. При адсорбции предельных органических кислот и спиртов соблюдается правило Дюкло-Траубе.

Примечание. Частные правила не выполняются для адсорбции на мелкопористых адсорбентах.

4. Температура. С ростом температуры величина адсорбции уменьшается, что указывает на физический характер процесса.

Молекулярная адсорбция из растворов на твердом адсорбенте широко используется в медицинской практике. Так, при отравлениях применяется активированный уголь, способный адсорбировать газы, алкалоиды, барбитураты, токсины из ЖКТ. С 60-х годов XX в. адсорбционные методы используются для прижизненного удаления токсических веществ из биологических жидкостей. С этой целью через слой сорбента пропускают кровь, плазму и лимфу. Соответственно эти процессы называют гемо-, плазмо- и лимфосорбцией.

Гемосорбция была первым методом, использованным для лечения отравлений. Техника этой процедуры довольно проста: цельную кровь, взятую из артериальной системы организма, пропускают через колонку с адсорбентом, после чего вновь возвращают в организм. Недостатком гемосорбции является контакт адсорбента с клеточными частицами крови (эритроцитами, тромбоцитами, лейкоцитами), в результате чего некоторые виды адсорбентов (активные угли) могут вызывать травму клеток. Для устранения этого недостатка было предложено заключать частицы угля в полупроницаемые мембраны. Такой вариант представляет собой комбинацию мембранного и адсорбционного методов очистки. Чисто адсорбционный характер очистки сохраняется, если через сорбент пропускать не цельную кровь, а бесклеточную среду – плазму. Плазмосорбция применяется в клинической практике с середины 70-х годов XX в.

Явления химических превращений при усвоении питательных веществ обычно начинаются с накопления реагирующих веществ на поверхности природных катализаторов – ферментов. Проникновение веществ в организм через полупроницаемые перегородки также связано с адсорбцией, происходящей на поверхности раздела.

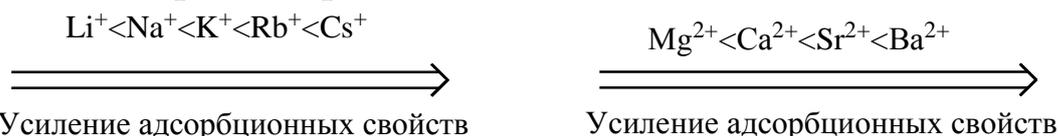
В санитарно-гигиенической практике молекулярная адсорбция используется для очистки питьевой воды и сточных вод промышлен-

ных предприятий. Фильтрующие сорбенты на основе природных глин находят применение в пищевой промышленности для очистки пищевых растворов, сиропов, соков и растительных масел.

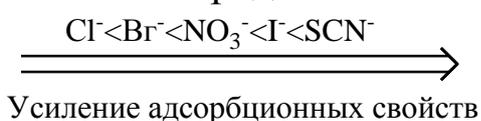
3.3. ИОННАЯ АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ

Сильные электролиты, в отличие от недиссоциирующих и слабо диссоциирующих соединений, адсорбируются в виде ионов. Адсорбция в большинстве случаев происходит под действием химических сил, а не сил Ван-дер-Ваальса, поэтому с ростом температуры величина адсорбции увеличивается.

Ионную адсорбцию называют полярной, так как способные поляризоваться ионы адсорбируются на тех поверхностях, которые состоят из полярных молекул или ионов. Адсорбционная способность ионов зависит от их природы, радиуса и величины заряда. Чем больше радиус иона, тем меньше он гидратируется, тем легче поляризуется, тем выше адсорбционная способность. По возрастающей способности адсорбироваться одно- и двухзарядные катионы можно расположить в лиотропные ряды



Однозарядные анионы по их возрастающей адсорбционной способности располагаются в таком порядке



С возрастанием заряда иона увеличиваются его поляризуемость и склонность к адсорбции, поэтому



Ионная адсорбция может протекать по двум основным механизмам. Это может быть

- 1) избирательная адсорбция на кристаллах;
- 2) ионообменная адсорбция.

И в том, и в другом случае адсорбция ионов связана с образованием двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела твердой и жидкой фаз.

3.4. ИЗБИРАТЕЛЬНАЯ АДСОРБЦИЯ ИОНОВ

Избирательная адсорбция – это процесс фиксации на твердой поверхности ионов одного знака заряда при сохранении подвижности ионов противоположного знака. Процесс подчиняется правилам Панета и Фаянса.

1. На поверхности кристаллов из раствора преимущественно адсорбируются ионы:

а) имеющие сродство к поверхности. При этом адсорбцию можно рассматривать как кристаллизацию, т.е. как достройку кристаллической решетки адсорбента. Например, на поверхности кристалла AgI, внесенного в раствор AgNO₃, адсорбируются ионы Ag⁺. Если же кристалл AgI находится в растворе KI, то избирательно адсорбируются ионы I⁻;

б) способные достраивать кристаллическую решетку. Это не только ионы, входящие в состав решетки, но и изоморфные родственным. Например, кристаллическую структуру AgI могут достраивать ионы Cl⁻, изоморфные иону I⁻;

в) способные образовывать с ионами противоположного знака, входящими в кристаллическую решетку, труднорастворимое соединение. Так, на поверхности AgI адсорбируются ионы Cl⁻, Br⁻, CN⁻, SCN⁻.

2. На заряженной поверхности адсорбента адсорбируются те ионы, знак заряда которых противоположен знаку заряда адсорбента. Например, известно, что поверхность каолина в воде отрицательно заряжена. Если внести каолин в раствор основного красителя – метиленового синего ($\text{ROH} \rightleftharpoons \text{R}^+ + \text{OH}^-$), то раствор обесцветится за счет адсорбции красящего радикала R⁺ на отрицательной поверхности. Раствор кислого красителя – эозина ($\text{HR} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{R}^-$) в присутствии каолина цвет не меняет.

3.5. ИОНООБМЕННАЯ АДСОРБЦИЯ

Ионообменная адсорбция – это процесс, при котором твердый адсорбент обменивает свои ионы на ионы того же знака из раствора в эквивалентных количествах.

Первые сообщения об ионообменной адсорбции были сделаны в 1850 г. независимо друг от друга английскими учеными Томпсоном и Уэем. Изучая способность почв к поглощению удобрений и их вымыванию дождем, они обнаружили обмен ионами между почвой и водными растворами солей.

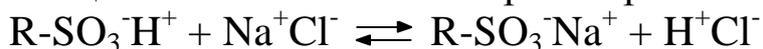
К особенностям ионного обмена относятся: а) высокая специфичность, т.е. к обмену способны только определенные ионы; б) меньшая скорость, чем у молекулярной адсорбции; в) возможность изменения рН среды; г) процесс не всегда обратим.

Адсорбенты, на которых протекает ионообменная адсорбция, называются ионитами или ионообменниками. Они бывают как природного происхождения (почвы, цеолиты), так и синтетически полученные. Иониты могут иметь кислотный, основной или амфотерный характер. Вещества кислотного характера обмениваются с раствором катионами и называются **катионитами**. Основные сорбенты – **аниониты** – отдают в раствор анионы, замещая их анионами раствора. **Амфотерные иониты** содержат и катионные, и анионные обмениваемые группы, т.е. они могут одновременно сорбировать катионы и анионы.

К природным неорганическим катионитам относятся кристаллические силикаты (шабазит, глауконит и др.), к анионитам – некоторые минералы, например, апатит. Природными ионитами органического происхождения являются, например, содержащиеся в почве гуминовые кислоты – высокомолекулярные соединения, обладающие амфотерными свойствами. Природные иониты не нашли широкого практического применения, так как имеют ряд недостатков, в частности они химически нестойки и не обладают достаточной механической прочностью.

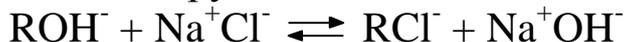
В 1935 г. Б. Адамс и Е. Холмс получили ионообменные материалы на основе искусственных полимерных соединений. В настоящее время широко используются иониты на основе органических смол – синтетические ионообменные смолы. Неорганические иониты имеют кристаллическую структуру. Ионы, способные к обмену, содержатся в их кристаллических решетках. Органические полимерные ионооб-

менники имеют пространственную структуру, на которой расположены ионогенные группы, определяющие свойства ионитов (рис. 13). В катионитах такими группами могут быть -COOH, -SO₃H, -OH, -SiOH, обменивающие ион H⁺ на катионы раствора.



где R – органическая полимерная матрица.

В анионитах содержатся активные группы: -NH₂, =NH, ≡N, -N(CH₃)₃Cl. Анионообменники применяют как в OH⁻ форме, так и в хлоридной, карбонатной и других.



Основными достоинствами синтетических ионообменников являются химическая стойкость, механическая прочность, разнообразие кислотно-основных свойств, большая обменная емкость. Обменную емкость выражают в молях или миллимолях извлекаемых из раствора ионов в расчете на единицу массы сухого ионита. После проведения сорбции иониты можно регенерировать, обрабатывая катиониты кислотой, аниониты – щелочью.

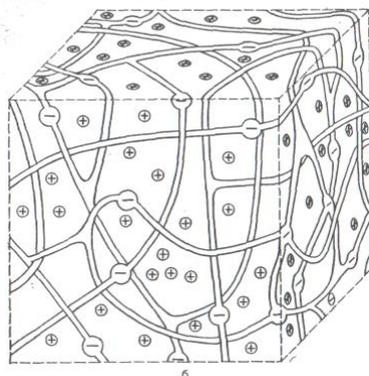


Рис. 13. Структура органического ионита

Значение ионного обмена чрезвычайно велико. Так, пропуская засоленную воду через катионит, а затем через анионит, можно провести её деминерализацию (обессоливание). Аналогично протекает процесс умягчения воды. С помощью ионитов производят очистку сахарных концентратов, извлечение ценных металлов из отходов производств (Au, Ag, Cu, Cr и др.), выделение и очистку витаминов, антибиотиков, разделение смесей аминокислот, радиоактивных веществ, редкоземельных элементов. Перспективным является применение ионитов для целей анализа и при изготовлении чистых реактивов. В стадии изучения находится вопрос о медицинском использовании ионитов путем введения их высокодисперсных форм непосредственно в ЖКТ для связывания ядовитых веществ, токсинов, а также для нормализации ионного баланса в организме.

3.6. АДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

На способности избирательного и последовательного поглощения адсорбентами растворенных веществ основывается хроматографический метод анализа. Особенностью данного метода является возможность разделения сложных смесей без изменения химического состава веществ, составляющих эти смеси.

Основоположителем хроматографического метода и самого термина «хроматография» является русский ботаник М.С.Цвет. В 1903 г. он опубликовал работу о разделении хлорофилла на компоненты при пропускании его раствора через стеклянную трубку, заполненную адсорбентом CaCO_3 . В ходе опыта был получен ряд окрашенных полос – зон, соответствующих отдельным компонентам, это и послужило основанием для названия метода хроматографией (цветописанием).

В верхней части колонки адсорбируется компонент с наибольшей адсорбционной способностью. По ходу раствора сверху вниз адсорбируются вещества в порядке уменьшения их адсорбционной способности. Однако полное разделение адсорбируемых компонентов при этом не достигается. Поэтому после адсорбции компонентов через колонку пропускается чистый растворитель, что обеспечивает разделение адсорбированных веществ по слоям, более удаленным друг от друга, иными словами, достигается более четкое их разделение.

Если разделению подвергаются окрашенные вещества, то слои адсорбента окрашены и разделены бесцветными промежутками адсорбента. Применение ультрафиолетового облучения позволяет проводить хроматографический анализ смесей неокрашенных веществ. В УФ-свете зона каждого вещества приобретает определенный оттенок свечения.

Для выделения адсорбированных веществ колонка адсорбента может быть целиком или по частям извлечена из стеклянной трубки и разделена на части, на которых адсорбирован только один из компонентов смеси. Выделение индивидуальных адсорбированных компонентов смеси можно осуществить также путем элюирования, т.е. последовательным вымыванием отдельных слоев адсорбированных веществ, пропуская соответствующие растворители порциями через колонку.

В качестве адсорбентов используются специальная фильтровальная бумага, активный оксид алюминия, силикагель, глины, цеолиты, оксиды магния и кальция, активированный уголь и др.

В настоящее время хроматография – один из наиболее распространенных методов анализа и выделения витаминов, антибиотиков, гормонов, аминокислот и других природных соединений. Им пользуются для разделения и очистки углеводов нефтяных фракций, близких по химическим свойствам ионов, при определении степени чистоты реактивов и др.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Адсорбция из растворов – процесс более сложный по сравнению с адсорбцией на границе «жидкость-газ», поскольку в борьбу за активные центры адсорбента вступают молекулы растворителя и молекулы или ионы растворенного вещества.

Молекулярная адсорбция (адсорбция неэлектролитов) существенно зависит от свойств растворенного вещества, растворителя и адсорбента. Так, а) вещество адсорбируется тем лучше, чем оно менее растворимо в данном растворителе; б) на твердых поверхностях адсорбируются только те вещества, которые обладают полярностью, промежуточной между полярностями фаз; в) неполярные твердые тела лучше адсорбируют неполярные адсорбаты и наоборот. С ростом температуры величина молекулярной адсорбции уменьшается, что указывает на её физический характер.

Из растворов сильных электролитов на поверхности твердых веществ адсорбируются ионы. Величина адсорбции увеличивается с ростом температуры, увеличением кристаллического радиуса иона и его заряда, противоположного заряду поверхности. На поверхности кристаллов избирательно адсорбируются ионы, способные достраивать кристаллическую решетку.

На границе «твердое тело-раствор» может наблюдаться ионный обмен, к которому склонны некоторые твердые вещества – иониты. Они обменивают свои ионы на ионы того же знака в растворе в эквивалентных количествах.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Как рассчитывается количество молекулярно адсорбированного вещества?
2. Каким методом находятся константы в уравнении Фрейндлиха?
3. По опытным данным, полученным при изучении адсорбции углем бензойной кислоты из раствора ее в бензоле при 25°C, определить графически константы K и $1/n$ в уравнении Фрейндлиха:

$C, \text{ммоль/г}^3$	0,006	0,025	0,053	0,118
$X/m, \text{ммоль/г}$	0,44	0,78	1,04	1,44

(Ответ: $K = 3,4$; $1/n \approx 0,4$. Для данного случая уравнение $X/m = KC^{1/n}$, можно записать так: $X/m = 3,4 C^{0,4}$)
4. По каким механизмам может протекать ионная адсорбция?
5. Какие ионы из раствора Ag^+ , NO_3^- или K^+ избирательно адсорбируются на поверхности микрокристалла AgBr ?
6. Частицы $\text{Fe}(\text{OH})_3$ находятся в растворе, где присутствуют ионы FeO^+ , Cl^- , H^+ . Какие ионы адсорбируются на поверхности $\text{Fe}(\text{OH})_3$?
7. В чем сущность ионообменной адсорбции?
8. Какие ионогенные функциональные группы содержат катиониты?
9. Какой тип ионообменника следует взять для устранения жесткости воды? Напишите схему ионного обмена.
10. Для увеличения сроков хранения донорской крови из неё удаляют ионы Ca^{2+} . Как это можно сделать?

4. АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ «ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ»

4.1. ЭМУЛЬСИИ

Этот вид адсорбции удобно рассматривать на примере эмульсий. Эмульсии – это дисперсные системы, состоящие из двух взаимонерастворяющихся жидкостей. Более полярная жидкость условно называется «вода», менее полярная – «масло». Различают эмульсии I рода, прямые, масло в воде (м/в) и II рода, обратные, вода в масле (в/м). Тип эмульсии определяют следующими методами (табл. 2).

Таблица 2

Методы определения типа эмульсии

Метод	Поведение эмульсии м/в	Поведение эмульсии в/м
1. Разбавление водой	Разбавляются	Не разбавляются
2. Избирательное окрашивание	Жирорастворимый краситель Судан III окрашивает дисперсную фазу	Жирорастворимый краситель окрашивает дисперсионную среду
3. Измерение электрической проводимости	Проводит электрический ток	Проявляют очень малую проводимость
4. Метод парафинированной пластинки	Не растекается по пластинке	Растекается по пластинке

Такое поведение эмульсии обусловлено тем, что её свойства определяются свойствами дисперсионной среды.

В зависимости от концентрации дисперсной фазы эмульсии классифицируют на три группы:

1) разбавленные (до 0,1%), напоминают обычные жидкости, устойчивы без стабилизатора, высокодисперсны (10^{-5} см), близки по свойствам к лиофобным золям (конденсат отработанного пара в паровой машине; сырая нефть);

2) концентрированные (до 74%), существуют со стабилизатором. Частицы имеют шарообразную форму, достаточно крупные, видны в оптический микроскоп (молоко, сливки, косметические крема);

3) высококонцентрированные (более 74%), необходим стабилизатор, частицы деформированы. Система обладает механическими свойствами. Эмульсии по свойствам сходны со структурированными кол-

лоидными системами – гелями.

Будучи дисперсными системами, эмульсии имеют большую поверхность раздела фаз S и, следовательно, избыточную свободную энергию $G = S \cdot \sigma$. По этой причине эмульсии – термодинамически неустойчивые системы. Стремление уменьшить поверхностную энергию приводит к слиянию капель дисперсной фазы, а в конечном счете – к расслоению эмульсии на две фазы. **Процесс слияния частиц дисперсной фазы называется коалесценцией.**

Для предотвращения коалесценции и придания эмульсиям устойчивости в них вводят третий компонент – стабилизатор (эмульгатор). Адсорбируясь на частицах дисперсной фазы, эмульгатор сообщает тот или иной фактор устойчивости, в результате чего эмульсия сохраняет степень дисперсности частиц. По механизму действия эмульгаторы делятся на 4 класса:

- 1) неорганические электролиты;
- 2) поверхностно-активные вещества (ПАВ);
- 3) высокомолекулярные соединения (ВМС);
- 4) тонкодисперсные порошки.

1. Неорганические электролиты – это самые слабые эмульгаторы. Их действие связано с избирательной адсорбцией ионов на каплях дисперсной фазы и появлением на них электрического заряда. Это **электростатический фактор устойчивости**. Так, частицы эмульсии м/в в присутствии Na_2CO_3 заряжены отрицательно благодаря адсорбции на них ионов CO_3^{2-} . Вокруг капелек эмульсии образуется так называемый двойной электрический слой (ДЭС) и вследствие этого возникает энергетический барьер, препятствующий сближению частиц до расстояний, на которых силы молекулярного притяжения преобладают над силами электростатического отталкивания.

2. Поверхностно-активные вещества.

а) адсорбция ПАВ на частицах фазы приводит к образованию адсорбционного слоя, обладающего повышенной вязкостью и упругостью. Именно он препятствует слиянию капель. Это **структурно-механический фактор устойчивости**. Он играет главную роль, если ПАВ – неионогенное вещество. В соответствии с правилом уравнивания полярностей Ребиндера полярные группы ПАВ обращены к полярной фазе, а неполярные радикалы – к неполярной фазе (рис. 14).

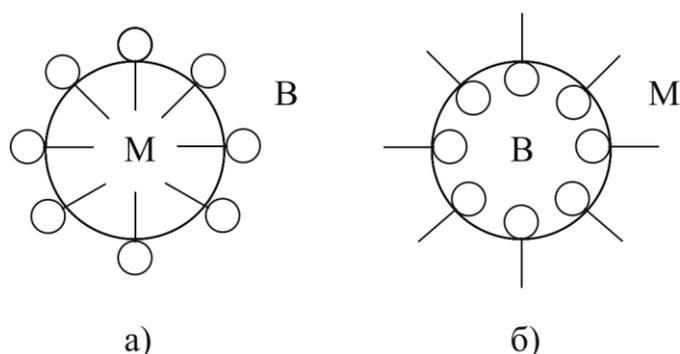


Рис. 14. Ориентация ПАВ на границе раздела фаз
 а) прямая эмульсия, б) обратная эмульсия

б) если ПАВ – ионогенное вещество, то на частицах образуется двойной электрический слой и появляется **электрический заряд**, т.е. проявляется **электростатический фактор устойчивости**. Существенно, что для предотвращения коалесценции нет необходимости в образовании сплошного защитного слоя. Достаточно, если этот слой занимает 40-60% поверхности капли;

в) вертикальная ориентация ПАВ на поверхности раздела в эмульсиях м/в приводит к образованию слоя полярных групп, являющихся центрами гидратации. Создается защитный **гидратный слой**;

г) в эмульсиях в/м проявляется **энтропийный фактор устойчивости**, связанный с микроброуновским движением углеводородных цепей в дисперсионной среде. Взаимное отталкивание углеводородных радикалов повышает устойчивость эмульсий в/м;

д) **термодинамический фактор устойчивости** связан с понижением поверхностного натяжения на границе раздела фаз и, следовательно, с понижением поверхностной энергии.

Чтобы ПАВ могло защитить каплю от слияния с другой, оно должно создавать защитную оболочку снаружи капли. Поэтому оно должно лучше (но не полностью) растворяться в дисперсионной среде. Растворимость ПАВ характеризуется числом ГЛБ. Чем оно больше, тем сильнее баланс сдвинут в сторону гидрофильных свойств, тем лучше данное вещество растворяется в воде.

ПАВ с числом ГЛБ от 3 до 6 стабилизируют эмульсии в/м. Для образования эмульсии м/в подходит ПАВ со значением ГЛБ больше 10. Наиболее эффективными эмульгаторами для получения эмульсий I рода являются натриевые соли жирных кислот (мыла), алкилсульфаты, алкилсульфонаты и др. В ряду жирных кислот лучшими эмульгаторами являются лауриновая ($C_{11}H_{23}COOH$) и миристидиновая

(C₁₃H₂₇COOH) кислоты, дающие, согласно правилу Дюкло-Траубе, наибольшее понижение поверхностного натяжения по сравнению с предшествующими членами гомологического ряда.

ГЛБ смеси эмульгаторов является величиной аддитивной, что позволяет получать стойкие эмульсии, используя смеси эмульгаторов. Этим свойством часто пользуются в фармацевтической практике.

3. Высокомолекулярные соединения.

а) еще большая стабильность эмульсий может быть достигнута при использовании ВМС (протеины, смолы, крахмал, желатин, поливиниловый спирт и др.). В отличие от ПАВ, длинные цепные молекулы этих веществ с равномерным распределением полярных групп располагаются горизонтально в плоскости раздела «капля - среда», где они могут легко переплетаться между собой с образованием пространственных структур. Сетчатые структуры прочны и не разрушаются при разбавлении эмульсии и удалении дисперсионной среды. Понятно, что капля, находясь в такой «капсуле», устойчива против коалесценции. Таким образом, ВМС сообщает эмульсии в первую очередь **структурно-механический фактор устойчивости** – на поверхности капли создается структурированная прочная пленка;

б) многие ВМС содержат ионогенные группы и в растворах распадаются с образованием полиионов. Группу –COOH, например, содержат альгинаты, растворимый крахмал, группу –SO₃H – агар. Полиэлектролиты (белки) одновременно содержат как кислотную, так и основную группы. В этих случаях к отмеченному выше структурно-механическому фактору добавляется **электростатический фактор**;

в) способные к гидратации группы ВМС создают вокруг частиц дисперсной фазы защитные **гидратные слои**;

г) стабилизирующее действие ВМС связывают с **энтропийным фактором**;

д) если ВМС обладают поверхностной активностью, то это приводит к снижению межфазного поверхностного натяжения и свободной поверхностной энергии, т.е. проявляется **термодинамический фактор устойчивости**.

4. Тонкодисперсные порошки.

Стабилизаторами эмульсий могут быть не только вещества, растворимые в одной из фаз и способные понижать поверхностное натяжение, но и нерастворимые твердые эмульгаторы, порошки в состоянии большого измельчения (размер частиц намного меньше размеров капель).

а) твердые порошкообразные вещества способны скапливаться на границе раздела капель и среды благодаря избирательной смачиваемости твердых тел. При встряхивании двух несмешивающихся жидкостей в присутствии твердого эмульгатора его крупинки прилипают к межфазной поверхности, причем большая часть поверхности частиц эмульгатора находится в той жидкости, которая их лучше смачивает.

Таким образом, на капельках образуется «броня», предотвращающая коалесценцию (рис. 15).

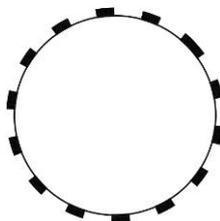


Рис. 15. Стабилизация эмульсии твердым эмульгатором

Если твердый эмульгатор лучше смачивается водой (например, каолин, мел), такая «броня» возникает со стороны водной фазы; при этом образуется эмульсия типа м/в. Если же твердый эмульгатор лучше смачивается неполярным углеводородом (например, сажа, сульфиды металлов), то образуется эмульсия типа в/м. Стабильность эмульсии обусловлена структурно-механическим фактором устойчивости;

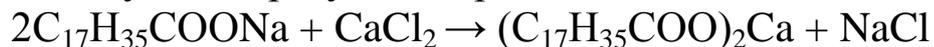
б) на частицах стабилизатора может образоваться ДЭС, таким образом, появляется еще один фактор устойчивости – электрический заряд;

в) устойчивость эмульсии повышается также за счет образования сольватной (гидратной) оболочки.

Эмульгатор не только сообщает устойчивость эмульсии, но и определяет её тип. По правилу Банкрофта, дисперсионной средой является та жидкость, которая лучше смачивает или растворяет эмульгатор, т.е. эмульгатор имеет сродство к дисперсионной среде. Изменяя тип эмульгатора, можно изменить тип эмульсии.

Изотермически обратимый процесс перехода м/в \rightleftharpoons в/м

называется обращением фаз. Например, добавление CaCl_2 в эмульсию м/в, стабилизированную Na-мылом, вызывает обращение фаз. Это происходит потому, что в результате реакции



образуется кальция олеат, который лучше растворяется в неполярной жидкости.

Обращение фаз происходит и в результате механического воздействия. Так, в процессе взбивания сливок получают сливочные масла. При этом высококонцентрированная эмульсия м/в переходит в эмульсию в/м.

Иногда возникает потребность разрушить эмульсию. **Процесс разрушения эмульсий называется деэмульгированием.** Оно лежит в основе многих технологических процессов, например, производство масла и сливок из молока, каучуков из латекса; обезвоживание сырой нефти, содержание воды в которой необходимо снизить с 10-66% до 1%; очистка сточных вод и другие процессы.

Деэмульгирование проводят повышением и понижением температуры, воздействием электрического поля, центрифугированием, добавлением электролитов и особых веществ – деэмульгаторов. Они нейтрализуют действие защитного слоя. Например, сероуглерод и четыреххлористый углерод растворяют защитные пленки. Можно добавить вещество более поверхностно-активное, чем эмульгатор, которое само не образует прочных пленок. Так, спирты (пентиловый, амиловый и др.) вытесняют эмульгаторы, растворяют их пленки и способствуют коалесценции. Прямые эмульсии, стабилизированные эмульгаторами, можно разрушить добавлением электролитов с поливалентными ионами. Такие ионы не только сжимают ДЭС, но и переводят эмульгатор в малорастворимую в воде форму. Для каждой эмульсии выбирается «свой» деэмульгатор, который оказывает оптимальное действие.

К эмульсиям относится ряд ценных жиросодержащих продуктов питания (молоко, сливки, сметана, сливочное масло и др), поэтому они нашли широкое применение в пищевой промышленности. Эмульгирование применяют в мыловарении, при очистке нефтяных емкостей, получении асфальтовых смесей, консистентных смазок и охлаждающих жидкостей для обработки металлов и в ряде других технологических процессов. Лекарственные препараты часто представляют собой эмульсии, причем для внутреннего применения пригодны прямые эмульсии (м/в), а для наружного – обратные (в/м).

Следует отметить, что эмульсии играют большую роль в жизнедеятельности организма человека. Жиры, составная часть продуктов питания, нерастворимы в воде и усваиваются только в эмульгированном состоянии. Молоко, сливки, сметана, сливочное масло являются эмульсиями и дополнительного эмульгирования не требуют. Растительное масло и животный жир эмульгируются сначала в желудке, а затем в двенадцатиперстной кишке. В качестве эмульгатора выступает желчь, в состав которой входят желчные кислоты. Растворы желчных кислот снижают поверхностное натяжение на границе «вода-масло» в сотни раз, что способствует самопроизвольному диспергированию жира. Образующаяся эмульсия м/в через стенки тонкого кишечника поступает в кровь и лимфу и успешно усваивается организмом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эмульсии – это микрогетерогенные системы, состоящие из двух нерастворимых или ограниченно растворимых жидкостей.

Эмульсии классифицируют по природе дисперсной фазы и дисперсионной среды на прямые (м/в) и обратные (в/м), а также по концентрации дисперсной фазы на разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные.

Эмульсии – лиофобные системы, поэтому термодинамически неустойчивы. Стремление системы снизить свободную поверхностную энергию приводит к коалесценции, завершающейся расслоением системы на две фазы. Для стабилизации эмульсий используются специальные вещества – эмульгаторы: неорганические электролиты, ПАВ, ВМС, тонкодисперсные порошки.

Стабилизирующее действие эмульгаторов связано с их адсорбцией на межфазной поверхности (масло – вода) и проявлением определенных факторов устойчивости. Это могут быть структурно-механический, энтропийный, термодинамический факторы, а также электрический заряд и гидратные оболочки.

От природы эмульгатора зависит не только устойчивость, но и тип образующейся эмульсии. По правилу Банкрофта, эмульгатор имеет сродство к дисперсионной среде. При изменении природы эмульгатора может происходить обращение фаз эмульсии (переход м/в \rightleftharpoons в/м или обратно). Для разрушения эмульсий применяют химические, термические, электрические методы, седиментацию.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какие дисперсные системы относятся к эмульсиям?
2. К какому типу эмульсии относится молоко? Как определить тип эмульсии экспериментально?
3. Обоснуйте необходимость стабилизатора.
4. Какие факторы устойчивости сообщают эмульсии различные типы эмульгаторов?
5. Сформулируйте правило Банкрофта.
6. Какой тип эмульсии образуется в присутствии натриевого мыла $C_{17}H_{35}COONa$?
7. Что называется обращением фаз эмульсии?
8. Почему в организме эмульгирование жиров происходит самопроизвольно?
9. В медицинской практике лекарственные средства используют в виде эмульсии как I, так и II рода. Объясните, какие эмульсии назначает врач-дерматолог для наружного применения, а врач-гастроэнтеролог для внутреннего применения.
10. Перечислите области практического использования эмульсий.

5. СМАЧИВАНИЕ. АДГЕЗИЯ. КОГЕЗИЯ

5.1. СМАЧИВАНИЕ

Поверхностное явление, возникающее при контакте жидкости с твердым или другими жидкими телами в результате молекулярного взаимодействия между ними, называется смачиванием.

Рассмотрим явление смачивания на примере капли жидкости, нанесенной на поверхность твердого тела.

Если молекулы жидкости взаимодействуют с молекулами твердого тела сильнее, чем между собой, то жидкость растекается по поверхности или, как говорят, смачивает её. Растекание происходит до тех пор, пока жидкость не покроет всю поверхность твердого тела или пока слой жидкости не станет мономолекулярным. Такой случай называется полным смачиванием. Он наблюдается, например, при нанесении капли воды на поверхность чистого стекла.

Если молекулы жидкости взаимодействуют друг с другом значительно сильнее, чем с молекулами твердого тела, растекания не произойдет. Наоборот, жидкость соберется на поверхности в каплю, которая, если бы не действовала сила тяжести, имела бы почти сферическую форму. Случай, близкий к этому, наблюдается при нанесении капли ртути на любую неметаллическую поверхность.

Между этими двумя крайними случаями возможны переходные случаи неполного смачивания, когда капля образует с поверхностью твердого тела определенный равновесный угол, называемый **краевым углом смачивания** (рис. 16).

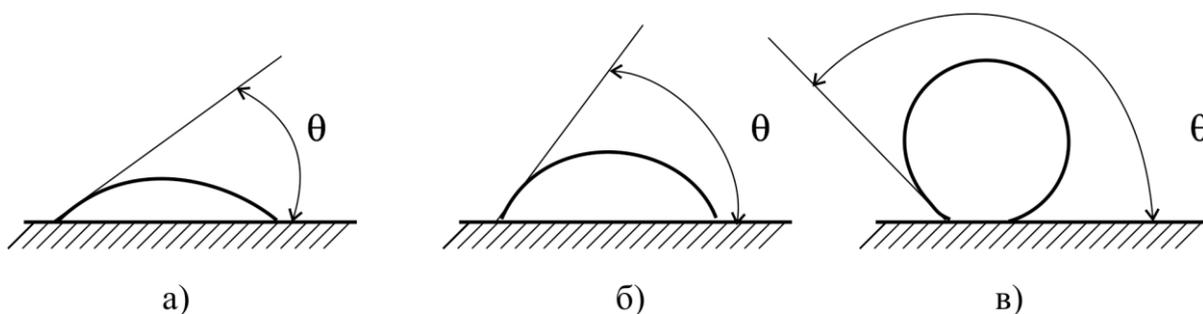


Рис. 16. Различные случаи неполного смачивания

Краевой угол θ является универсальной количественной характеристикой смачивания. Его легко определяют экспериментально методом проектирования капли на экран с помощью специального прибо-

ра. На экране очерчивается контур капли и из точки соприкосновения трех фаз (жидкость – твердое тело – воздух) проводится касательная к контуру капли. Угол наклона этой касательной и есть краевой угол смачивания. Его измеряют со стороны жидкости (рис. 17).

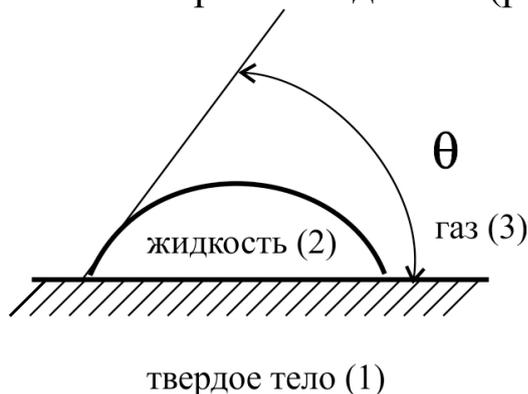


Рис. 17. Краевой угол при равновесном контактном смачивании

На границе каждой пары фаз существует поверхностное натяжение: $\sigma_{1,2}$ – между твердым телом и жидкостью, $\sigma_{1,3}$ – между твердым телом и газом, $\sigma_{2,3}$ – между жидкостью и газом. В состоянии равновесия

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{1,3} - \sigma_{1,2}}{\sigma_{2,3}}$$

$\cos \theta$ характеризует способность жидкости смачивать данную поверхность. При полном смачивании $\cos \theta = 1$, а при полном несмачивании $\cos \theta = -1$. Жидкости тем лучше смачивают поверхности, чем меньше взаимодействие между их молекулами. Поэтому неполярные жидкости с малым поверхностным натяжением обычно хорошо смачивают поверхности. Например, углеводороды с $\sigma = 20 - 30$ эрг/см² смачивают практически все твердые тела; вода с $\sigma = 72$ эрг/см² смачивает лишь некоторые тела (стекло, кварц, неорганические соли); ртуть с $\sigma = 470$ эрг/см² – только некоторые металлы.

Смачивание – процесс самопроизвольный, который сопровождается уменьшением запаса свободной поверхностной энергии. Отсюда следует, что из двух жидкостей лучше смачивает данную поверхность та, при растекании которой поверхностная энергия системы уменьшается на большую величину.

Поскольку смачивание сопровождается уменьшением свободной поверхностной энергии, в процессе смачивания выделяется теплота, называемая теплотой смачивания. Обычно её относят к единице поверхности или массы смачиваемого вещества. Теплота смачивания также является количественной характеристикой процесса смачива-

ния. Ею удобно пользоваться в тех случаях, когда определение краевого угла смачивания затруднено, например, если твердые тела порошкообразные или пористые.

Исходя из того, что смачивание определяется соотношением молекулярных сил, действующих между молекулами жидкости, с одной стороны, и между молекулами жидкости и твердого тела – с другой, видно, что из двух жидкостей смачивать поверхность будет та, значение полярности которой ближе к полярности твердого тела. О жидкости, лучше смачивающей поверхности, говорят, что она обладает большим избирательным смачиванием по отношению к данной поверхности.

Твердые тела, избирательно смачиваемые водой (краевой угол $\theta < 90^\circ$), называются гидрофильными: кварц, стекло, корунд, гипс, малахит и т.д. Из органических веществ с гидрофильной поверхностью можно назвать целлюлозу. Если же твердое тело лучше смачивается неполярными углеводородами, т.е. для воды $\theta > 90^\circ$, поверхность называется гидрофобной или олеофильной. К веществам с гидрофобной поверхностью относятся все углеводороды и органические соединения с большими углеводородными радикалами. Из неорганических соединений сюда можно отнести тальк, серу, графит, сульфиды тяжелых металлов.

При краевом угле 90° наблюдается промежуточный случай, когда избирательное смачивание отсутствует.

С помощью ПАВ можно **гидрофилизировать** гидрофобные поверхности и вызывать их смачивание водой и другими полярными жидкостями или **гидрофобизировать** гидрофильную поверхность и делать её плохо смачиваемой водой.

Процесс перевода поверхности из одного вида в другой называется инверсией смачивания. Механизм инверсии связан с определенной ориентацией молекул ПАВ в адсорбционном слое. Если поверхность гидрофильна, то адсорбированные молекулы взаимодействуют своими полярными группами с поверхностью, а неполярными цепями обращаются наружу, вследствие чего твердая поверхность становится гидрофобной. Когда твердая поверхность гидрофобна, адсорбированные на ней молекулы ПАВ обращаются к твердому материалу углеводородными цепями, а полярными группами наружу, поверхность становится гидрофильной.

Смачивание и инверсия смачивания имеют большое практическое значение. Например, в текстильной технологии хорошее смачи-

вание волокна или тканей является важным условием для крашения, отбеливания, пропитки, стирки и т.д. Смачивание соответствующими жидкостями металлов и неметаллических тел ускоряет и облегчает их механическую обработку (резание, сверление, шлифовку, полировку). Бурение нефтяных скважин в горных породах облегчается, если применять специальные бурильные растворы, содержащие смачиватели. При лужении, спайке, сварке металлов необходимо хорошее смачивание их поверхности. Большое значение имеет смачивание и в типографском деле.

Несмачивание водой пера водоплавающих птиц очень важно для их жизни. Птицы заботятся о поддержании гидрофобности пера, периодически покрывая его тонким слоем жировой смазки. Листья живых растений (и многие плоды) гидрофобны – вода с них стекает, не смачивая.

Инверсия смачивания используется для предотвращения отсыревания гигроскопичных порошков. Если к порошку добавить ПАВ, то слой дифильных молекул, ориентированных наружу углеводородными цепями, создает на частицах порошка защитную пленку, ослабляющую взаимодействие порошка с водяными парами. Моющее действие ПАВ связано с улучшением смачивания загрязненных поверхностей и тканей за счет адсорбции ПАВ и понижения σ раствора.

Рассмотрим подробнее процесс стирки (мытья). Грязевые частицы (пыль, сажа, жир) гидрофобны и водой, даже горячей, смываться не будут. Поэтому необходимо применять моющие средства, которые, будучи ПАВ, изменяют взаимодействие между грязевыми частицами и отмываемыми поверхностями.

Поскольку молекулы ПАВ имеют полярную и неполярную части, то мыльный раствор растекается по гидрофобным поверхностям, ориентируясь полярной частью в воду, неполярной – к загрязнениям. Раствор впитывается в ткань, проникает между нитями и даже в капилляры – поры волокон. Это ослабляет связь грязевых частиц с поверхностью. Адсорбируясь на частицах, мыла образуют мыльные пленки, которые способствуют разъединению частиц с поверхностью. В этих условиях достаточно слабого механического воздействия (трения, перемешивания) для нарушения межмолекулярных связей грязевых частиц с поверхностью, чтобы эти частицы оторвались и перешли в мыльный раствор.

I стадия – молекулы мыла адсорбируются на грязевой частице и отмываемой поверхности.

II стадия – молекулы мыла отделяют грязевую частицу от поверхности.

III стадия – грязевая частица в мыльном растворе (рис. 18).

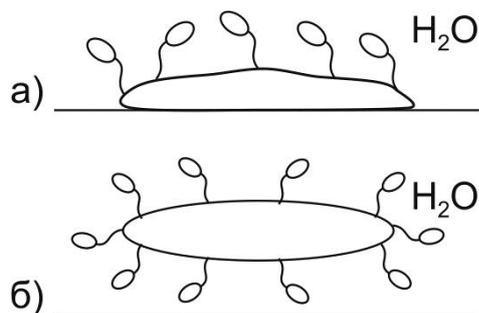


Рис. 18. Схема моющего действия

5.2. КОГЕЗИЯ И АДГЕЗИЯ

Явления смачивания и растекания тесно связаны с действием сил когезии и адгезии.

Когезией называют сцепление однородных молекул, атомов или ионов, которое включает все виды межмолекулярного и межатомного притяжения внутри одной фазы.

Когезия определяет существование веществ в конденсированном (твердом и жидком) состоянии. Такие состояния характеризуются высокой когезией. Газообразные вещества обладают малой когезией.

Адгезия (прилипание) – это молекулярное притяжение между поверхностями двух соприкасающихся разнородных твердых или жидких фаз. Адгезия является причиной склеивания двух разных веществ за счет действия физических или химических межмолекулярных сил.

Количественно когезию и адгезию характеризуют величиной работы когезии W_c и работы адгезии W_a .

Работа когезии равна энергии, которую нужно затратить на разрыв сил сцепления между молекулами данной фазы. Численно работа когезии равна удвоенному значению поверхностного натяжения.

$$W_c = 2 \cdot \sigma$$

Работа адгезии – это работа, затрачиваемая на отрыв молекул одной фазы от молекул другой фазы

$$W_a = \sigma_A + \sigma_B - \sigma_{AB}$$

σ_A – поверхностное натяжение на границе вещества А с воздухом;

σ_B – поверхностное натяжение на границе вещества **В** с воздухом;
 σ_{AB} - поверхностное натяжение на границе веществ **А** и **В**.

Из уравнения видно, что работа адгезии тем больше, чем больше поверхностное натяжение каждой из фаз на границе с воздухом и чем меньше поверхностное натяжение на границе раздела между фазами **А** и **В**.

Рассматриваемые явления играют большую роль в процессах смачивания материалов, нанесения лакокрасочных и гальванических покрытий, получения материалов на основе связующих и наполнителей (бетон, резина, стеклопластики и др.), крашения, печатания, сварки металлов.

Учитываются и используются адгезия и когезия в технологии лекарств, поскольку они влияют на взаимодействие компонентов в сложных лекарственных формах, на распадаемость таблеток, прочность покрытия их оболочками, на процессы растворения и в конечном итоге на эффективность терапевтического действия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К явлениям адсорбции близки явления смачивания и адгезии, определяющиеся интенсивностью взаимодействия между молекулами разных веществ. Количественными характеристиками смачивания являются краевой угол и теплота смачивания. По способности поверхностей избирательно смачиваться водой их классифицируют на гидрофильные ($\theta < 90^\circ$) и гидрофобные ($\theta > 90^\circ$). Используя ПАВ, можно провести инверсию смачивания.

Когезию и адгезию количественно оценивают работой, необходимой для разрыва связей между молекулами данной фазы или разных фаз.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Чем обусловлено смачивание?
2. Что называется краевым углом смачивания? Как его определяют экспериментально?
3. Какие поверхности называют гидрофильными, гидрофобными?
4. Как можно осуществить инверсию смачивания?
5. Чем отличается когезия от адгезии?
6. Через водную суспензию, состоящую из частиц кварца и графита, пропускается воздух. Какие частицы будут выноситься с пеной, если краевой угол кварца 0° , графита 60° ?
7. Определите краевой угол смачивания, образованный каплей воды на твердом теле, если поверхностные натяжения на границе «воздух - твердое тело», «жидкость - твердое тело» и «жидкость - воздух» соответственно равны 0,067; 0,020 и 0,074 Дж/м².
(Ответ: $\theta = 51^{\circ}$)
8. Порошок кварца и серы осторожно высыпали на поверхность воды. Какое явление можно наблюдать, если краевой угол для кварца 0° , для серы 78° ?
9. Почему суспензии из гидрофобных порошков получают в присутствии стабилизатора, а из гидрофильных порошков – без стабилизатора?
10. Как протекает процесс флотации?

6. СОРБЕНТЫ

Сорбент (от лат. *sorbens* – поглотитель, в родительном падеже *sorbentis* – поглощающий) – это жидкость или твердое тело, обладающее способностью избирательного поглощения (сорбции) из окружающей среды газов, паров или растворённых веществ. Поглощающее тело называется сорбентом, поглощаемое им вещество – сорбатом (или сорбтивом). Поглощение вещества из газовой среды всей массой твёрдого тела или расплава называется также окклюзией. В зависимости от типа сорбции различают следующие виды сорбентов.

Абсорбент – это тело, образующее с поглощённым веществом твёрдый или жидкий раствор. Наиболее распространенными являются абсорбенты, применяемые для ликвидации разливов нефти, нефтепродуктов и химических веществ: абсорбенты на основе стружки скорлупы кокосового ореха, торфяного мха, вспученного перлита, окисленного терморасширяющегося графита, полипропилена и др.

Адсорбент – это тело, поглощающее (сгущающее) вещество на своей сильно развитой поверхности. Широко применяются активированный уголь, активированный оксид алюминия, силикагель, диоксид кремния (кремнезем) и др.

Химические поглотители (сорбенты) – это тела, которые связывают поглощаемое вещество (сорбат), вступая с ним в химическую реакцию.

Ионообменный сорбент (ионит) – это тело, поглощающее из растворов ионы одного типа с выделением в раствор эквивалентного количества ионов другого типа. Иониты – твердые и нерастворимые вещества, обычно это синтетические органические смолы, имеющие кислотные или щелочные группы. Иониты разделяются на катиониты, поглощающие катионы, и аниониты, поглощающие анионы. В зависимости от природы матрицы различают неорганические (иониты природного происхождения, к которым относятся алюмосиликаты, гидроксиды и соли поливалентных металлов) и органические (синтетические ионообменные смолы) иониты. Наиболее распространенными неорганическими ионитами являются цеолиты (молекулярные сита).

Жидкие сорбенты применяются для осушки природных и нефтяных газов. Жидкие сорбенты должны иметь высокую растворимость в воде, низкую стоимость, хорошую антикоррозионность, стабильность по отношению к газовым компонентам, малую вязкость и

способность к регенерации. Большинству этих требований наилучшим образом отвечают следующие жидкие сорбенты: диэтиленгликоль (ДЭГ) и триэтиленгликоль (ТЭГ), в меньшей степени моноэтиленгликоль (МЭГ).

Твердые сорбенты подразделяются на порошкообразные (или гранулированные) и волокнистые. Волокнистые сорбенты обладают большой величиной сорбции за счет более высокой удельной поверхности и большей доступности функциональных групп. Также волокнистые сорбенты обладают лучшей регенеративной способностью – возможностью повторного применения, что особенно актуально для промышленных областей применения.

6.1. АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ

Активные (активированные угли) представляют собой пористые углеродные тела, зерненные или порошкообразные, имеющие большую площадь поверхности (до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$). Неоднородная масса, состоящая из кристаллитов графита и аморфного углерода, определяет своеобразную пористую структуру активных углей, а также их адсорбционные и физико-механические свойства. Пористая структура активных углей характеризуется наличием развитой системы пор, которые классифицируются по размерам следующим образом:

- микропоры – с размером до 20 \AA ,
- мезопоры – с размером $20\text{--}500 \text{ \AA}$,
- макропоры – с размером более 500 \AA (рис. 19).

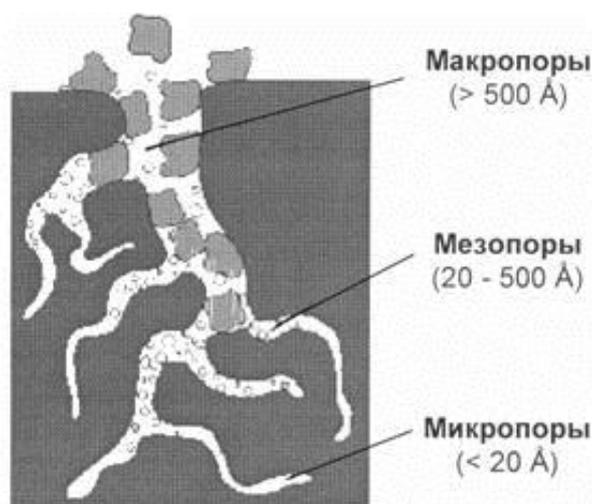


Рис. 19. Схема строения активированного угля и поглощения им загрязнений

Микропоры – наиболее мелкая разновидность пор, соизмеримая с размерами адсорбируемых молекул. Удельная поверхность микропор достигает 800–1000 м²/г.

Мезопоры – поры, для которых характерно послойное заполнение поверхности адсорбируемыми молекулами, завершающееся их наполнением по механизму капиллярной конденсации. Удельная поверхность мезопор достигает 100–200 м²/г.

Макропоры – самая крупная разновидность пор, удельная поверхность которых обычно не превышает 0,2–0,5 м²/г. Макропоры в процессе сорбции не заполняются, но выполняют роль транспортных каналов для доставки вещества к поверхности адсорбирующих его пор.

Адсорбционные свойства активных углей оцениваются количеством модельного вещества, адсорбированного единицей массы угля при определенных условиях, а также временем защитного действия единицы объема угля до полного его насыщения.

В основном адсорбционные свойства углей определяются микропорами, составляющими до 90% всей поверхности активного угля. В них протекают процессы адсорбции, в основе которых лежит взаимодействие энергетически ненасыщенных атомов углерода с молекулами адсорбируемых веществ. Лучше сорбируются вещества в молекулярной форме, хуже – в ионной. Способность органических веществ к сорбции возрастает в ряду

гликоли < спирты < кетоны < сложные эфиры < альдегиды < недиссоциированные кислоты < ароматические соединения.

Способность к сорбции возрастает с ростом молекулярной массы и температуры. Для оценки качества зеренных активных углей важное значение имеют физико-механические характеристики, такие как фракционный состав (зернение), насыпная плотность, механическая прочность.

По форме и размеру частиц активные угли могут быть порошкообразными, зерненными (дробленными и гранулированными), а также волокнистыми. Порошкообразные имеют размер частиц менее 0,1 мм, зерненные – от 0,5 до 5 мм, волокнистые – диаметр менее 0,1 мм, а длину несколько сантиметров.

Активные угли изготавливают на древесной и каменноугольной основах, а также из полимерных волокон. Процесс их производства заключается в пиролизе материала основы, т. е. его высокотемпературной обработке без доступа воздуха.

Активные угли из древесного сырья затем дополнительно активируются обработкой острым паром. Древесные угли характеризуются высокой пористостью (до 1,8–2,0 см³/г), широким распределением пор по размерам, большой удельной поверхностью и, как следствие, высокой емкостью. Однако они имеют низкую механическую прочность и удельную массу.

Угли на каменноугольной основе имеют значительно лучшие гидравлические и механические характеристики, что позволяет применять их в сорберах с неподвижным и движущимся слоем любых габаритов.

Особую группу представляют новые для нашего рынка импортные активные угли, изготовленные из скорлупы кокосового ореха. В них сочетаются высокая прочность, стабильный оптимальный гранулометрический состав и высокая емкость.

При адсорбции из воды извлекаются в основном молекулы органических веществ, а также коллоидные частицы и микровзвеси. Хорошо сорбируются фенолы, полициклические ароматические углеводороды, нефтепродукты, хлор- и фосфорорганические соединения. Активные угли используются и как катализаторы разложения находящихся в воде активного хлора и озона. Эти процессы могут совмещаться с сорбцией из воды органических веществ, повышая ее эффективность. Соли, находящиеся в ионном виде, из воды активированными углями практически не извлекаются.

6.2. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ

1. Очистка воды

Порошкообразные активные угли используют для очистки воды однократно на городских станциях водоподготовки, вводя их во время или после коагуляции.

Зернистые угли применяются для очистки воды фильтрацией в аппаратах со сплошным слоем сорбента типа механического фильтра воды. В зависимости от типа угли могут регенерироваться острым паром или реагентами. Однако из-за сложности организации такого процесса, больших потерь угля и невозможности полной его регенерации (только на 40–70%) обычно уголь при очистке воды используют однократно.

Волокнистые активные угли имеют наибольшую эффективную площадь поверхности и могут применяться в фильтрах воды специальной конструкции. Они нашли широкое применение в бытовых фильтрах очистки воды.

2. Сорбция нефтепродуктов

Разливы нефти, происходящие при её морской транспортировке из районов добычи, при шельфовой добыче и на других месторождениях, различные аварийные ситуации, слив за борт танкерами промысловых и балластных вод – всё это влечет за собой серьезные экологические катастрофы. Ежегодно в океан попадает более 6 млн тонн нефти. Сорбция нефтепродуктов – очень важное открытие человечества для защиты окружающей среды. Применение сорбентов является технологией щадящего устранения последствий нефтезагрязнений и позволяет снизить отрицательные последствия для экологии. Другие способы локализации и ликвидации разливов нефти – контролируемое сжигание, механический сбор, диспергирование – существенно ограничены по применению и зависят от времени, погодных условий, экологической обстановки и т. д.

Существует достаточно широкий ассортимент сорбентов для сбора нефтяных разливов. Сорбенты на основе неорганических материалов (диатомит, цеолиты, глина, песок) имеют низкую нефтеемкость, гидрофильны (не могут применяться на воде), требуют дополнительного модифицирования, вызывают трудности с утилизацией и совершенно не удерживают легкие фракции нефтепродуктов (бензин, керосин, дизельное топливо). Синтетические сорбенты обладают хорошей поглотительной способностью, однако отличаются большей сто-

имостью и сложностью утилизации в силу высокой токсичности продуктов горения. Наиболее привлекательны и перспективны сорбенты растительного (органического) происхождения. Они являются органической частью существующих экосистем и в наибольшей степени соответствуют экологическим требованиям. В качестве таковых можно выделить сорбенты на основе торфяного мха или стружки скорлупы кокосового ореха. Скорлупа кокоса – это отход пищевого производства и изготовление кокосового абсорбента – отличный пример эффективного использования природных ресурсов экосистемы. Растительный сорбент обладает высокой сорбционной емкостью и гидрофобностью.

3. Очистка сточных вод

Проблема очистки сточных вод самая актуальная в области экологической безопасности. Вода в силу её широкого использования в быту, сельском хозяйстве, промышленности подвержена постоянному антропогенному загрязнению. Эта использованная человеком сточная вода поступает в природные водоемы. Последние, кроме того, аккумулируют большинство загрязняющих веществ, поступающих в атмосферу или литосферу.

Существует множество методов очистки сточных вод: механические, физико-химические, химические, биохимические, электрохимические, мембранные, термические.

К физико-химическим методам относятся и адсорбционные методы, которые широко применяют для глубокой очистки сточных вод от растворенных органических веществ после биохимической очистки, а также в локальных установках, если концентрация этих веществ в воде невелика и они биологически не разлагаются или являются сильно токсичными. Применение локальных установок целесообразно, если вещество хорошо адсорбируется при небольшом удельном расходе адсорбента. Адсорбцию используют для обезвреживания сточных вод от фенолов, гербицидов, пестицидов, ароматических нитросоединений, поверхностно-активных веществ (ПАВ), красителей, нефтепродуктов и т. д. Достоинствами адсорбционного метода являются высокая эффективность, возможность очистки сточных вод, содержащих несколько веществ, а также рекуперации этих веществ. Адсорбционная очистка вод может быть регенеративной, т.е. с извлечением вещества из адсорбента и его утилизацией, и деструктивной, при которой извлеченные из сточных вод вещества уничтожаются вместе с адсорбентом. Эффективность адсорбционной очистки дости-

гает 80—98 %. Наиболее универсальным сорбентом является активированный уголь.

4. Лечебные мероприятия

Лечебные мероприятия, конечной целью которых является прекращение действия токсинов и их вывод из организма, объединяются в группу методов активной экстракорпоральной детоксикации организма. Одна из шести применяемых для этого технологий – сорбционная.

Гемосорбция – метод лечения, направленный на удаление из крови различных токсических продуктов и регуляцию гомеостаза путем контакта крови с сорбентом вне организма. Для гемосорбции используются сорбенты двух классов: неселективные, поглощающие из крови несколько веществ, и селективные, извлекающие вещества определенной структуры. К первой группе относятся активированные угли, на поверхности которых собираются индолы, скатолы, гуанидиновые основания, жирные кислоты, билирубин, органические кислоты и т.д. К селективным сорбентам относятся ионообменные смолы, способные удалять из организма ионы калия, аммоний, гаптоглобин, билирубин. Разработаны гемосорбенты избирательного действия для удаления липопротеидов, протеолитических ферментов.

Удаление токсинов адсорбционным способом из других жидких сред организма – лимфы, плазмы, спинномозговой жидкости – было названо соответственно лимфосорбцией, плазмосорбцией и ликворосорбцией.

Применение гемосорбции оправдано при острых отравлениях лекарственными препаратами и химическими ядами (барбитуратами, транквилизаторами, хлорированными углеводородами, фосфорорганическими соединениями и т.д.); острых поражениях печени любого генеза, особенно в стадии прекомы и комы; первичном билиарном циррозе печени; холодовой крапивнице; острой системной красной волчанке; бронхиальной астме и т.д.

Энтеросорбция – вид адсорбционной детоксикации, при котором сорбент вводится перорально. Проходя через различные отделы пищеварительного тракта, сорбент поглощает токсические вещества и метаболиты различной этиологии.

Большинство заболеваний сегодня вызваны заражением радионуклидами, тяжелыми металлами, пестицидами. Организм перенасыщен отравляющими веществами, получаемыми извне, и токсинами, которые образуются как продукт внутренних процессов в условиях

нарушенного обмена. Поэтому ученые приходят к выводу, что без применения методов адсорбции уже практически ничего нельзя лечить долго, так как без выведения токсических продуктов все методики лечения либо слабо эффективны, либо вообще неэффективны. Таким образом, применение новых сорбционных препаратов и методик оказалось очень полезным при лечении десятков заболеваний, причем самых различных: иммунных и аутоиммунных, аллергических, хронических гепатитов, панкреатитов, поражений почек, поражений нервной системы и т. д.

Среди энтеросорбентов наиболее распространен активированный уголь. Разработана серия новых препаратов на основе косточкового угля (используются косточки абрикос, слив). Эффективными энтеросорбентами оказались волокнистые угольные сорбенты.

Для **лечения ран и ожогов** используются как классические аппликационные адсорбенты на основе активированных волокнистых углеродных материалов, так и углеродистые активированные материалы, обогащенные различными добавками. Например, аппликационные сорбенты с привитыми ферментами, углекомплексы для лечения гнойных ран, для лечения инфицированных ран, сорбенты с напыленной медью.

6.3. ИОНООБМЕННЫЕ СОРБЕНТЫ

Ионообменными свойствами обладают многие соединения самой различной природы. В качестве сорбентов с ионообменными свойствами чаще всего используются синтетические ионообменные смолы, искусственно получаемые из органических мономеров реакциями полимеризации или поликонденсации.

Ионообменные смолы (иониты) – это нерастворимые высокомолекулярные органические вещества, способные к реакциям ионного обмена благодаря наличию в них функциональных групп.

Синтетические иониты состоят из пространственно сшитых углеводородных цепей (матрицы) с жестко закрепленными на них активными функциональными группами. Для многих ионообменных смол матрицей является полимер стирола с дивинилбензолом.

В зависимости от типа обменной группы синтетические ионообменные смолы следует подразделять на четыре основных класса.

1. Катионообменные смолы (катиониты), содержащие катионообменивающие функциональные группы:



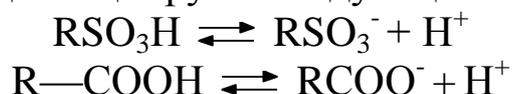
2. Анионообменные смолы (аниониты), содержащие аниогенные группы, способные к обмену анионами:



3. Полиамфолиты, содержащие одновременно катионо- и анионообменивающие группы в разных соотношениях и в определенных условиях выступающие либо как катиониты, либо как аниониты.

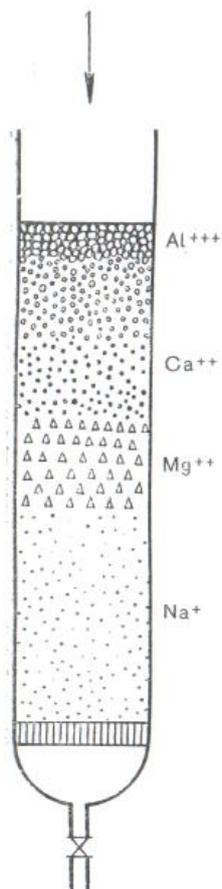
4. Комплексообразующие ионообменные смолы, способные к образованию донорно-акцепторных связей с молекулами поглощаемых веществ.

Катиониты. Катионит является смолой, способной к обмену катионами. Если высокомолекулярную часть каркаса смолы обозначить буквой R, то катионообменная смола может быть выражена как R—SO₃H, R—COOH, R—OH и т.д. В воде эти смолы набухают, а функциональные группы диссоциируют следующим образом



Катиониты диссоциируют подобно кислотам и обладают свойствами кислот. По силе кислотности катиониты делятся на сильнокислотные и слабокислотные. В форме RSO₃H смола имеет свойство сильной кислоты и называется сильнокислотным катионитом, или сильнокислотным катионным обменником. Наиболее часто используется стирольный тип этого вида катионита. Дивинилбензол играет связующую роль в сетчатой структуре катионита.

Фенольный тип сильнокислотной катионообменной смолы производится путем конденсации фенольной сульфокислоты и формалиновой кислоты или пара-оксобензойной сульфокислоты и формалина. Обменные группы этой смолы имеют, помимо сильнокислотных, слабокислотные радикалы —OH. Основными обменными радикалами являются —SO₃H, но в случае щелочного раствора радикалы —OH могут участвовать в обмене и значительно увеличивать обменную емкость. Фенольный тип катионита легче окисляется, имеет меньшую обменную способность. Пример катионообмена: R—SO₃⁻Na⁺ + Кат⁺ ⇌ R—SO₃⁻Кат⁺ + Na⁺.



При медленном пропускании смеси разбавленных растворов через колонку со смолой происходит адсорбция ионов из растворов на ионите. В начале сорбции эти ионы не содержатся в вытекающей жидкости. В дальнейшем обнаруживается, что они располагаются параллельными поясами, как при хроматографии (рис. 20). Если перфузия раствора продолжается, то каждый адсорбированный пояс, увеличиваясь, уменьшает слой смолы, предварительно заряженный натрием. Такое явление означает, что ионообменная смола имеет различную селективную и адсорбирующую способность, зависящую от рода ионов.

В разбавленных водных растворах комнатной температуры сродство для катионов возрастает с увеличением их заряда

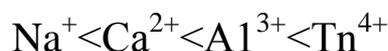
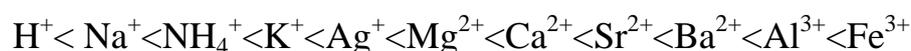


Рис. 20. Слои адсорбированных ионов в смоле

а для разных катионов одного заряда – с увеличением атомной или молекулярной массы

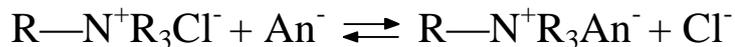


Катионит КУ-2 обладает механической прочностью, большой химической и термической устойчивостью. Это сделало его поистине универсальным. Он широко применяется в медицине для очистки и стабилизации крови с целью ее консервации, при лечении язвенной болезни желудка, для снижения гиперкалиемии, ликвидации отеков и асцита и уменьшения аммиачной интоксикации.

Аниониты. Анионообменная смола способна обмениваться анионами. Она имеет структуру полученного трехмерной полимеризацией пористого высокомолекулярного каркаса, связанного с радикалами ($-\text{NH}_2$) – первичным амином, ($=\text{NH}$) – вторичным амином, ($\equiv\text{N}$) – третичным амином, $\text{R}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$ – четвертичным аммониевым основанием. Аниониты с первичными, вторичными и третичными аминами (как функциональными группами) обладают слабыми основными свойствами. Смола, имеющая четвертичный аммониевый радикал (как функциональную группу), представляет собой сильное основа-

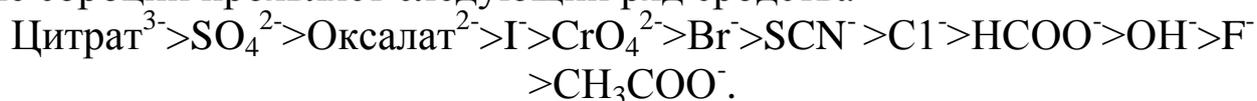
ние и называется сильноосновой смолой.

Анионообменные смолы при соприкосновении с растворами электролитов осуществляют обмен одинаково заряженными ионами. Процесс анионообмена может быть представлен следующим уравнением:



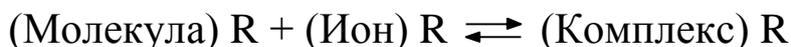
Аниониты имеют различную селективную способность, зависящую от рода ионов. Причина различия в селективной и адсорбирующей способности более точно объясняется теорией гидратации ионов. Если гидратированный ион имеет небольшой диаметр, диффузия через маленькие отверстия в смоле происходит легче.

Аниониты (ОН-форма) со свойствами сильного основания по силе сорбции проявляет следующий ряд сродства



Полиамфолиты. Это ионообменные сорбенты, сочетающие в себе свойства катионо- и анионообменных смол. Модификация поверхности полимерной матрицы достигается введением разнополярных функциональных (ионогенных) групп, что значительно снижает общий заряд матрицы полимера и придает ему амфотерный характер. Этим достигается частичная нейтрализация катионных и анионных активных центров и значительно снижается сорбция белков на поверхности ионитов. Полиамфолиты с определенным соотношением катионных и анионных групп без дополнительной модификации могут быть использованы для сорбции и способны обеспечить тромборезистентность, а также почти полную сохранность форменных элементов лимфы. Кроме того, полиамфолиты, имеющие большую буферную емкость, обеспечивают наименьшую сорбцию общего белка и альбумина.

Комплексообразующие ионообменные смолы. Они имеют внутри ион, способный образовывать комплексы при соприкосновении ионита с раствором, содержащим молекулы, которые могут вступить в реакцию. Реакция внутри смолы между этими молекулами и комплексообразующим ионом схематично может быть представлена в следующем виде:



6.4. НАНОСОРБЕНТЫ

Наномир представлен объектами и структурами, характерные размеры (R^*) которых измеряются нанометрами ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Реально же наиболее ярко специфика нанообъектов проявляется в области их характерных размеров от атомных ($0,1 \text{ нм}$) до нескольких десятков нанометров. Свойства таких объектов (физико-механические, тепловые, электрические, магнитные, оптические, химические, каталитические, биохимические и др.) могут радикально отличаться от макроскопических. Наиболее типичные представители наномира и их место на шкале характерных размеров показаны на рисунке 22.

Необходимо также различать характерные размеры (R^*) и размерность (D) объектов для наномира (рис. 21). Для того чтобы возникла «наноспецифика» поведения вещества, вполне достаточно иметь малое значение R^* только в одном измерении. Такие объекты называются двумерными ($D=2$). К ним относятся приповерхностные слои однородного материала (например, слои толщиной в одну молекулу – пленки Ленгмюра), пленки и покрытия различного назначения, многослойные гетероструктуры, биологические мембраны и др.

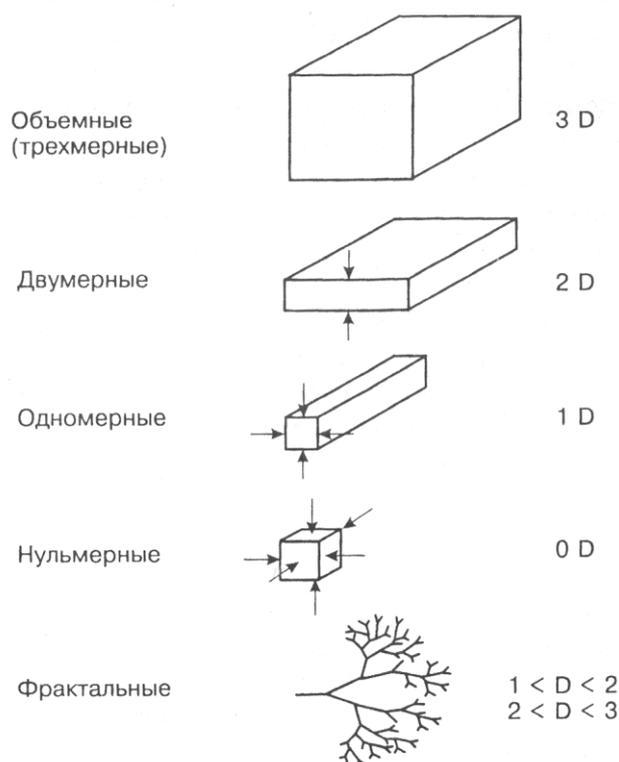


Рис. 21. Размерность объектов

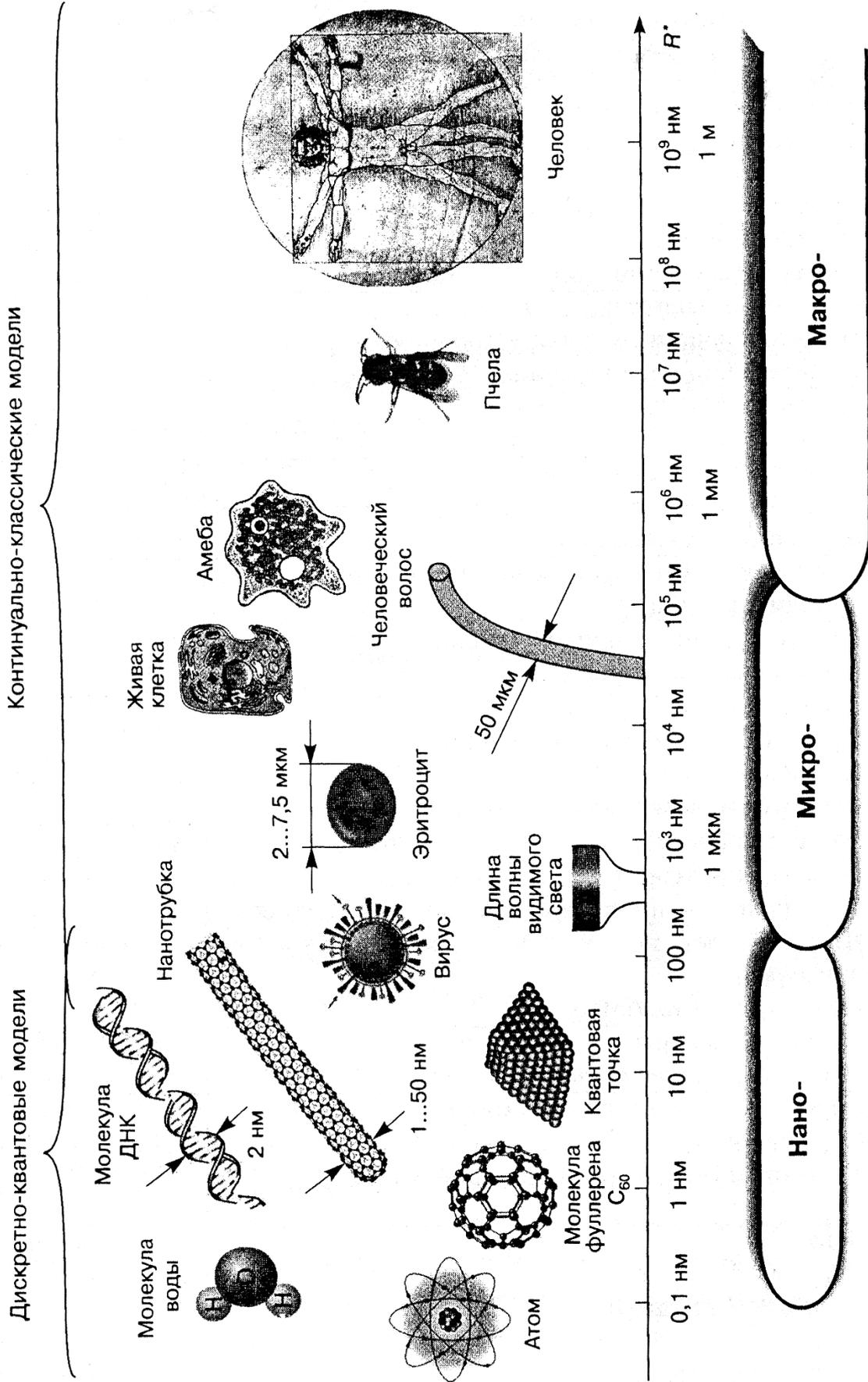


Рис. 22. Шкала характерных размеров с примерами типичных объектов

Если объект в двух измерениях имеет наноразмеры, а по третьему измерению считается макроскопическим, то его классифицируют как одномерный ($D=1$). К таким объектам относятся нановолокна и нанонити, одностенные и многостенные нанотрубки, капилляры и поры, органические макромолекулы (например, двойные спирали ДНК) и др.

Наконец, когда все три размера частицы находятся в нанометровом диапазоне, она считается нульмерной ($D=0$) в макроскопическом смысле. К этому типу относятся коллоидные растворы (золи), микроэмульсии, сферические мицеллы ПАВ в водных и неводных растворах.

Кроме объектов с целочисленным значением D , существуют и дробноразмерные, или фрактальные. Величина D у них занимает промежуточное значение между целыми числами. Фрактальная геометрия способна придать специфические свойства нанобъектам.

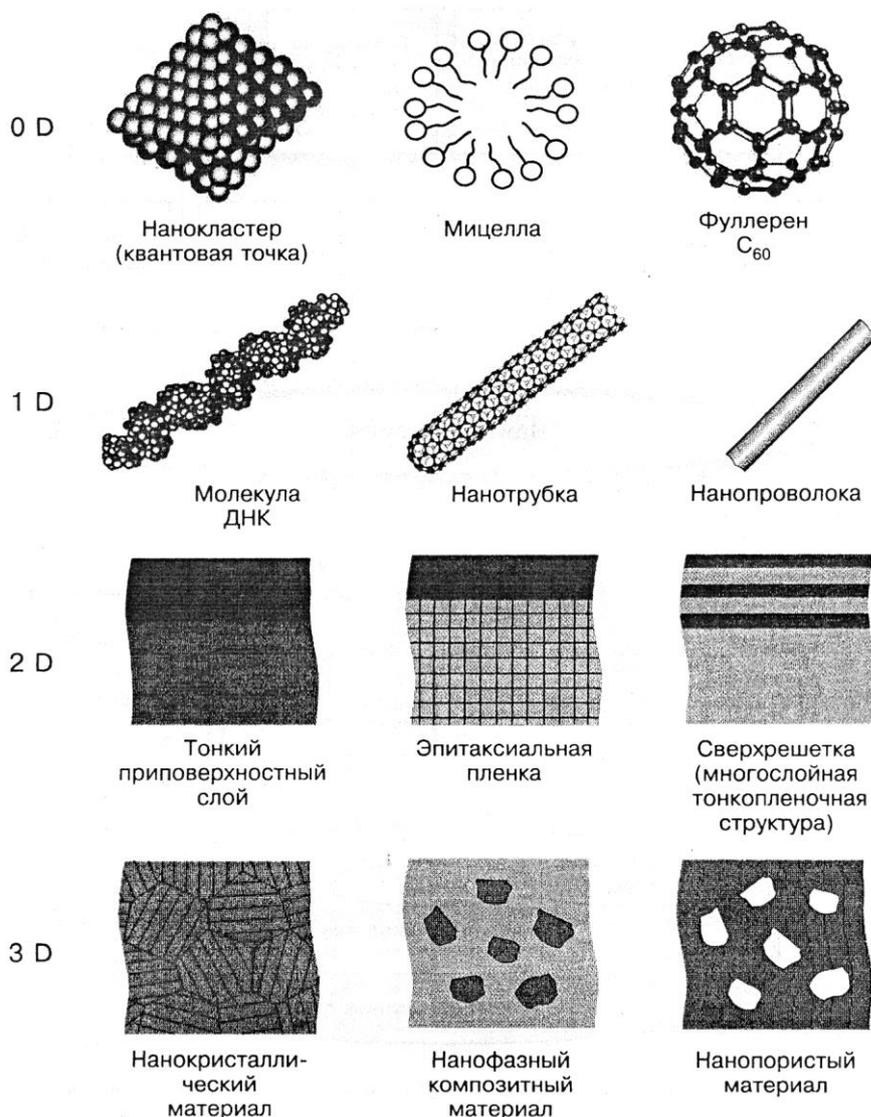


Рис. 23. Классификация нанобъектов по размерности

Самая общая классификация наноструктурных объектов, основанная на их размерности D (т.е. количестве макроскопических измерений, определяющих физико-химические свойства), примеры и типичные представители этих групп представлены на рисунке 23.

Структура наномира с точки зрения иерархической сложности имеет следующий вид (рис. 24).



Рис. 24. Структура наномира с точки зрения иерархической сложности

Большую роль приповерхностные структуры или их состояние играют в нанопористых материалах, которые применяют в молекулярных фильтрах и ситах, катализаторах, адсорбентах и т.д.

Подчеркнем особо, что наряду с отдельными наночастицами (НЧ), их слабосвязанными ансамблями (порошками, аэрозолями, суспензиями и т.п.) предметом нанотехнологии являются также и наноструктурные материалы. Под ними понимают макроскопические тела, имеющие в своём составе наноразмерные морфологические или структурные единицы. К ним относятся нанокристаллические металлы и сплавы, тонкопленочные однослойные и многослойные покрытия, нанопористая керамика и полимеры, нанокompозиты. Еще более сложно устроены наноструктурированные системы, например, биологические клетки и её отдельные элементы – органеллы, ядра, мембраны и др. (рис. 25).

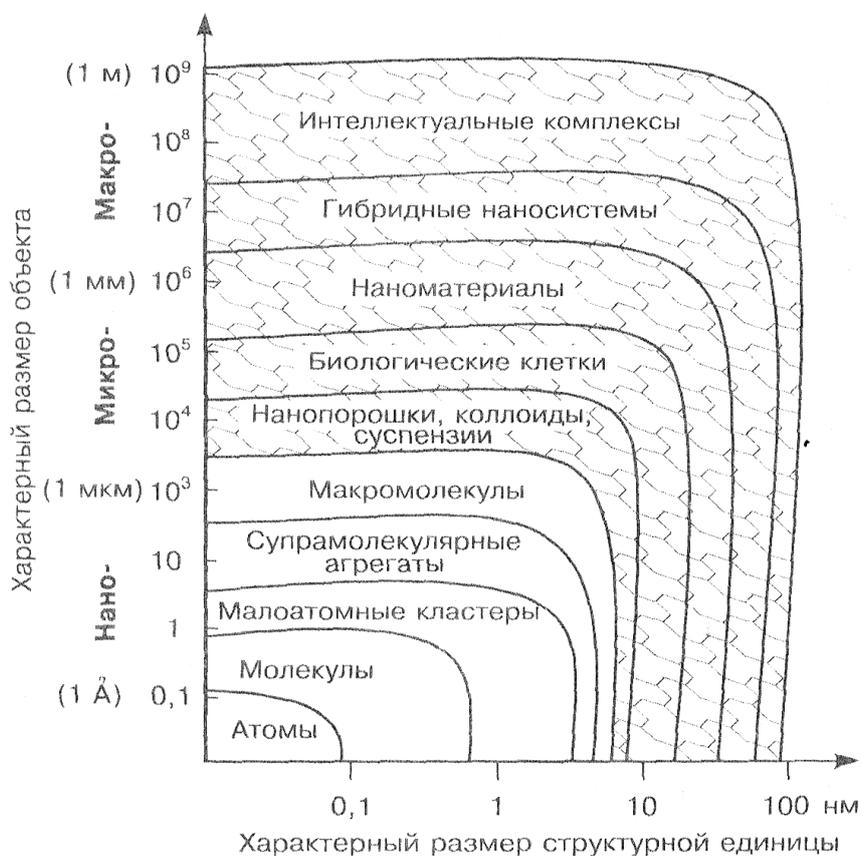


Рис. 25. Типичные объекты нанотехнологий. Незаштрихованные области соответствуют размерным характеристикам отдельных наночастиц, заштрихованные – их ансамблям, наноструктурам, наносистемам.

Удельная поверхность наночастиц (без пор) может составлять $10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$, т.е. сотни тысяч метров. Для сравнения: удельная поверхность сахаринок – всего $5 \text{ м}^2/\text{кг}$, сахарной пудры – около $500 \text{ м}^2/\text{кг}$, а муки – $300\text{-}700 \text{ м}^2/\text{кг}$. Дополнительной удельной поверхностью обладают наночастицы с каркасной структурой – фуллерены и нанотрубки. У нанотрубок это достигается за счет их ненаноразмерной длины и внутренней пористости. В результате удельная поверхность может достигать км^2 на кг массы.

За счет большой величины удельной поверхности возникает колоссальный избыток поверхностной энергии по сравнению с наноразмерными объектами, что и обуславливает высокие адсорбционные свойства наночастиц. Для наночастиц, как и для всех адсорбентов, свойственны физическая и химическая адсорбции, причем способность наноматериалов реализовывать хемосорбцию значительно выше, чем макроскопических тел.

6.5. ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОСОРБЕНТОВ

Адсорбционные свойства наночастиц нашли широкое применение.

1. Адсорбция с использованием наночастиц в значительной степени повышает эффективность катализа. Большинство катализаторов являются наносистемами. Так, при гетерогенном катализе активное вещество монтируется на носителе в виде наночастиц, чтобы увеличить удельную поверхность катализатора. Процесс осуществляется в несколько стадий: адсорбция реагирующих веществ наночастицами, миграция адсорбированных молекул вглубь катализатора, образование продуктов реакции и их десорбция.

2. Наночастицы применяют в качестве адсорбента для очистки воды. Адсорбционная ёмкость наночастиц, например алюминия, по тяжелым металлам составляет 10-80 мг на 1 грамм адсорбента, по галогенам – 10-45 мг на 1 грамм адсорбента, по нефтяным эмульсиям – до 250 мг на 1 грамм адсорбента. Степень извлечения микроорганизмов достигает 80-99 %, а нефтепродуктов – 99 %.

3. Углерод-минеральный сорбент, полученный модифицированием наноструктуры оксида алюминия (Al_2O_3) углеродом с размерами наночастиц 3-5 нм, сорбирует на своей поверхности не только гидрофильные молекулы, но и молекулы с гидрофобными свойствами (фенолы, углеводороды, клетки с их гидрофильно-гидрофобной природой химической поверхности).

4. Сорбенты, иммобилизированные соединениями серебра (кластеры Ag ~ 2 нм), обладают высокой вирулицидной, антибактериальной и антиоксидантной активностью, сопоставимой с антибиотиками.

5. Сорбенты, модифицированные биологически активными веществами, обладают не только детоксицирующими свойствами, но и являются одновременно средством доставки. Так, например, сорбенты СКН - 2 с иммобилизованным штаммом *E. Coli* M – 17, СУМС-1 с нанесенными бифидобактериями являются биоэнтеросорбентами, которые обладают высокой адсорбционной емкостью, позволяющей проводить эффективную детоксикацию слизистой оболочки кишечника, восстанавливая нормальную флору.

6. Наноадсорбент на основе растительных отходов (лузги гречихи) с размером пор 0,5 нм и дисперсностью 10 нм применяется для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов (Fe^{3+} , Zn^{2+}).

7. Нанопористые алюмосиликаты (цеолиты) применяются в качестве адсорбентов радиоактивных веществ и ионов переходных металлов при обработке сточных вод.

8. Нанопористые мембраны на основе цеолитов или специально приготовленных полимерных мембран, в которые вводятся наночастицы с заданным размером пор, способны очищать воду и воздух от микрочастиц пыли, бактерий и вирусов.

9. Целесообразность применения наноадсорбентов в микробиологических, медицинских и мембранных технологиях обусловлена их высокой адсорбционной ёмкостью по отношению к микроорганизмам. Особенностью биологических наноструктур является комплементарность, способность к распознаванию на молекулярном уровне (ДНК, антитела и др.). Эта способность является основой работы биодатчиков (биосенсоров), принцип работы которых изображен на блок-схеме.



10. Пористые наноструктуры, типа биосиликона, используются для эффективной доставки в организм лекарств. После доставки лекарства в нужную точку организма биосиликон распадается, лекарства и другие средства продолжают работать.

11. Углеродные нанотрубки применяются как капсулы для лекарств. На сегодняшний день созданы протеиново-липидные нанотрубки. Ученым удалось ввести в нанотрубки лекарство и по электрическому сигналу заставить их открыться.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

ВЫБЕРИТЕ ОДИН ИЛИ НЕСКОЛЬКО ПРАВИЛЬНЫХ ОТВЕТОВ

1. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ОДНОГО ВЕЩЕСТВА НА ПОВЕРХНОСТИ ДРУГОГО НАЗЫВАЕТСЯ
 - 1) абсорбцией
 - 2) адсорбцией
 - 3) десорбцией

2. ОСОБЕННОСТЯМИ ХИМИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ ЯВЛЯЮТСЯ
 - 1) обратимость
 - 2) необратимость
 - 3) вызывается химическими силами

3. ФИЗИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ ВЫЗЫВАЕТСЯ
 - 1) химическими силами
 - 2) физическими силами
 - 3) силами Ван дер Ваальса

4. В СИСТЕМЕ ВОДНЫЙ РАСТВОР УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ – АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ РОЛЬ АДСОРБЕНТА ВЫПОЛНЯЕТ
 - 1) вода
 - 2) уксусная кислота
 - 3) активированный уголь

5. АГРЕГАТНОЕ СОСТОЯНИЕ АДСОРБАТА МОЖЕТ БЫТЬ
 - 1) газообразным
 - 2) жидким
 - 3) твердым

6. ПЕРВЫЙ И ТРЕТИЙ УЧАСТКИ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ ОПИСЫВАЮТСЯ УРАВНЕНИЕМ
 - 1) Фрейндлиха
 - 2) Гиббса
 - 3) Ленгмюра

7. ПРИЧИНОЙ ПРОТЕКАНИЯ АДСОРБЦИИ ЯВЛЯЕТСЯ СТРЕМЛЕНИЕ СИСТЕМЫ УМЕНЬШИТЬ
- 1) поверхность раздела фаз
 - 2) запас свободной поверхностной энергии
 - 3) температуру
8. К ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМ ОТНОСЯТСЯ ВЕЩЕСТВА, КОТОРЫЕ
- 1) снижают поверхностное натяжение
 - 2) увеличивают поверхностное натяжение
 - 3) не влияют на поверхностное натяжение
9. ВЕЛИЧИНА АДСОРБЦИИ НА ГРАНИЦЕ «ЖИДКОСТЬ-ГАЗ» РАССЧИТЫВАЕТСЯ ПО УРАВНЕНИЮ
- 1) $\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{A+C}$
 - 2) $\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \left(\frac{d\sigma}{dc}\right)$
 - 3) $\Gamma = \beta \cdot c^{1/n}$
10. ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ ЗАВИСИТ ОТ
- 1) длины углеводородной цепи
 - 2) поперечного сечения углеводородной цепи
 - 3) количества атомов углерода в цепи
11. ПОЛЯРНАЯ ЧАСТЬ МОЛЕКУЛЫ ПАВ МОЖЕТ БЫТЬ ПРЕДСТАВЛЕНА
- 1) ароматическим радикалом
 - 2) атомной группировкой -COOH
 - 3) атомной группировкой -OH
12. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ХАРАКТЕРИЗУЮТСЯ
- 1) положительной адсорбцией ($\Gamma > 0$)
 - 2) отрицательной адсорбцией ($\Gamma < 0$)
 - 3) отсутствием адсорбции ($\Gamma = 0$)

13. К ПОВЕРХНОСТНО-ИНАКТИВНЫМ ВЕЩЕСТВАМ ОТНОСЯТСЯ
- 1) $C_{17}H_{35}COOH$
 - 2) $NaCl$
 - 3) $HCOOH$
14. ИЗОТЕРМА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ УСТАНОВЛИВАЕТ ГРАФИЧЕСКУЮ ЗАВИСИМОСТЬ
- 1) $\sigma = f(c)$
 - 2) $\Gamma = f(c)$
 - 3) $\Gamma = f(\sigma)$
15. В ГОМОЛОГИЧЕСКОМ РЯДУ ПРЕДЕЛЬНАЯ ВЕЛИЧИНА АДсорбЦИИ
- 1) увеличивается с ростом длины цепи
 - 2) уменьшается с ростом длины цепи
 - 3) не зависит от длины цепи
16. АДсорбЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ИОНОВ ВОЗРАСТАЕТ ПРИ УВЕЛИЧЕНИИ ИХ
- 1) радиуса
 - 2) гидратируемости
 - 3) величины заряда
17. С ПОВЫШЕНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ ВЕЛИЧИНА ИОННОЙ АДсорбЦИИ
- 1) уменьшается
 - 2) увеличивается
 - 3) остается неизменной
18. НА СМОЧЕННОЙ ВОДОЙ ФИЛЬТРОВАЛЬНОЙ БУМАГЕ, КОТОРАЯ ЗАРЯЖАЕТСЯ ОТРИЦАТЕЛЬНО, ИЗБИРАТЕЛЬНО АДсорБИРУЮТСЯ
- 1) катионы
 - 2) анионы
 - 3) нейтральные молекулы

19. НА ПОВЕРХНОСТИ МИКРОКРИСТАЛЛОВ $\text{Fe}(\text{OH})_3$, НАХОДЯЩИХСЯ В РАСТВОРЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ИОНЫ H^+ , Cl^- , FeO^+ , ИЗБИРАТЕЛЬНО АДСОРБИРУЮТСЯ ИОНЫ
- 1) H^+
 - 2) Cl^-
 - 3) FeO^+
20. ОКРАШИВАНИЕ ШЕРСТИ В КИСЛОЙ СРЕДЕ МОЖНО ПРОВЕСТИ С ПОМОЩЬЮ
- 1) кислого красителя (RH)
 - 2) основного красителя (RON)
 - 3) смесью красителей
21. ПРОЦЕСС, ПРИ КОТОРОМ АДСОРБЕНТ ОБМЕНИВАЕТ СВОИ ИОНЫ НА ИОНЫ ТОГО ЖЕ ЗНАКА ИЗ РАСТВОРА, НАЗЫВАЕТСЯ
- 1) молекулярная адсорбция
 - 2) ионный обмен
 - 3) избирательная адсорбция
22. К КАТИОНИТАМ ОТНОСЯТСЯ СМОЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ В СВОЕМ СОСТАВЕ ГРУППЫ
- 1) $-\text{COOH}$
 - 2) $-\text{SO}_3\text{H}$
 - 3) $-\text{NH}_2$
23. С ПОМОЩЬЮ АНИОНИТОВ МОЖНО
- 1) провести обессоливание воды
 - 2) устранить жесткость воды
 - 3) извлечь из воды анионы
24. ОСОБЕННОСТЯМИ ИОНООБМЕННОЙ АДСОРБЦИИ ЯВЛЯЕТСЯ
- 1) специфичность
 - 2) большая скорость, чем у молекулярной адсорбции
 - 3) возможность изменения pH среды

25. ВЕЛИЧИНА МОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ ТЕМ БОЛЬШЕ, ЧЕМ
- 1) выше температура
 - 2) больше разность полярностей адсорбента и растворителя
 - 3) лучше растворитель смачивает адсорбент
26. ГИДРОФИЛЬНЫЙ АДСОРБЕНТ ИСПОЛЬЗУЕТСЯ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ
- 1) нефти
 - 2) воды
 - 3) раствора HCl
27. НА ИЗОТЕРМЕ АДСОРБЦИИ УРАВНЕНИЕ ФРЕЙНДЛИХА $\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{1/n}$ ОПИСЫВАЕТ
- 1) первый участок
 - 2) второй участок
 - 3) третий участок
28. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ В АДСОРБЦИОННОЙ ТЕРАПИИ ОБУСЛОВЛЕНО ЕГО
- 1) доступностью
 - 2) большой удельной поверхностью
 - 3) гидрофобностью
29. ПО ПРАВИЛУ УРАВНИВАНИЯ ПОЛЯРНОСТЕЙ РЕБИНДЕРА ВОЗМОЖНЫ СООТНОШЕНИЯ
- 1) $\epsilon_{\text{растворителя}} > \epsilon_{\text{растворенного вещества}} > \epsilon_{\text{адсорбента}}$
 - 2) $\epsilon_{\text{растворителя}} < \epsilon_{\text{растворенного вещества}} < \epsilon_{\text{адсорбента}}$
 - 3) $\epsilon_{\text{растворителя}} < \epsilon_{\text{растворенного вещества}} > \epsilon_{\text{адсорбента}}$
30. ПРИ ВНЕСЕНИИ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ В ВОДНЫЙ РАСТВОР УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ПРОТЕКАЕТ
- 1) ионная адсорбция
 - 2) ионообменная адсорбция
 - 3) молекулярная адсорбция

31. ЭМУЛЬСИЯМИ ЯВЛЯЮТСЯ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ
- 1) газ в жидкости
 - 2) твердое в жидкости
 - 3) жидкость в жидкости
32. ЭМУЛЬСИЯ ТИПА МАСЛО В ВОДЕ
- 1) растекается по парафинированной пластинке
 - 2) разбавляется водой
 - 3) судан III окрашивает дисперсионную среду
33. ЭМУЛЬСИЯ, КОНЦЕНТРАЦИЯ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ КОТОРОЙ $74\% > C_{дф} > 0,1\%$, ОТНОСИТСЯ К ЭМУЛЬСИЯМ
- 1) разбавленным
 - 2) концентрированным
 - 3) высококонцентрированным
34. БОЛЬШИНСТВО ЭМУЛЬСИЙ ОТНОСИТСЯ К СИСТЕМАМ
- 1) термодинамически устойчивым
 - 2) термодинамически неустойчивым
 - 3) лиофобным
35. САМОПРОИЗВОЛЬНЫЙ ПРОЦЕСС СЛИЯНИЯ КАПЕЛЬ ЭМУЛЬСИИ, ПРИВОДЯЩИЙ К ЕЁ РАССЛОЕНИЮ, НАЗЫВАЕТСЯ
- 1) коалесценция
 - 2) коагуляция
 - 3) седиментация
36. ПРИЧИНОЙ КОАЛЕСЦЕНЦИИ МОЖЕТ БЫТЬ
- 1) нерастворимость одного компонента в другом
 - 2) разность плотностей двух жидкостей
 - 3) избыточная свободная поверхностная энергия
37. ПО ПРАВИЛУ БАНКРОФТА, ЭМУЛЬГАТОР ИМЕЕТ СРОДСТВО К
- 1) дисперсной фазе
 - 2) дисперсионной среде
 - 3) дисперсной фазе и дисперсионной среде

38. ЭЛЕКТРОЛИТ – ЭМУЛЬГАТОР СООБЩАЕТ ЭМУЛЬСИИ ФАКТОР УСТОЙЧИВОСТИ
- 1) структурно-механический
 - 2) электрический заряд
 - 3) энтропийный
39. ОБРАЩЕНИЕ ФАЗ ЭМУЛЬСИИ ВЫЗЫВАЮТ
- 1) механическое воздействие
 - 2) разбавление водой
 - 3) смена типа эмульгатора
40. В ПРИСУТСТВИИ МЫЛА $C_{17}H_{35}COONa$ ОБРАЗУЕТСЯ ЭМУЛЬСИЯ ТИПА
- 1) масло в воде
 - 2) вода в масле
 - 3) совмещенного типа
41. ЖИДКОСТЬ СМАЧИВАЕТ ТВЕРДУЮ ПОВЕРХНОСТЬ, ЕСЛИ
- 1) силы взаимодействия между молекулами жидкости ($F_{ж-ж}$) больше сил взаимодействия между молекулами жидкости и твердого тела ($F_{ж-тв.}$)
 - 2) $F_{ж-ж} < F_{ж-тв.}$
 - 3) $F_{ж-ж} = F_{ж-тв.}$
42. ИЗ ДВУХ ЖИДКОСТЕЙ ТВЕРДУЮ ПОВЕРХНОСТЬ ЛУЧШЕ СМАЧИВАЕТ ТА, У КОТОРОЙ
- 1) меньшее поверхностное натяжение
 - 2) большее поверхностное натяжение
 - 3) меньшая полярность
43. НА АБСОЛЮТНО ЧИСТОМ СТЕКЛЕ ВОДА
- 1) растекается
 - 2) собирается в каплю
 - 3) образует с поверхностью стекла краевой угол

44. ГИДРОФИЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПРОВОДИТСЯ С ПОМОЩЬЮ
- 1) индифферентных веществ
 - 2) поверхностно-инактивных веществ
 - 3) поверхностно-активных веществ
45. СУЩЕСТВОВАНИЕ ВЕЩЕСТВА В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ ОБУСЛОВЛЕНО ДЕЙСТВИЕМ СИЛ
- 1) адсорбции
 - 2) когезии
 - 3) адгезии

ОТВЕТЫ НА ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

№ задания	№ ответа	№ задания	№ ответа
1	2	24	1, 3
2	2, 3	25	2
3	2, 3	26	1
4	3	27	2
5	1, 2	28	
6	3	29	1, 2
7	2	30	3
8	1	31	3
9	2	32	2
10	1, 3	33	2
11	2, 3	34	2, 3
12	1	35	1
13	2, 3	36	3
14	1	37	2
15	3	38	2
16	1, 3	39	1, 3
17	2	40	1
18	1	41	2
19	3	42	1
20	1	43	1
21	2	44	2
22	1, 2	45	2
23	3		

СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

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

Адсорбат – адсорбируемое вещество на поверхности раздела фаз.

Адсорбент – вещество, на которое адсорбируется другое вещество.

Адсорбтив – адсорбируемое вещество, находящееся в объеме и способное адсорбироваться.

Адсорбция – концентрирование веществ по поверхности раздела фаз.

Аутогезия – частный случай адгезии, проявляющийся при соприкосновении однородных тел.

Белки – ВМС и полиэлектролиты, макромолекулы которых состоят из остатков аминокислот, соединенных между собой пептидными связями.

Броуновское движение – непрерывное, хаотическое и равновероятное для всех направлений движение высокодисперсных частиц, взвешенных в жидкости или газах, за счет воздействия молекул дисперсионной среды.

Высокомолекулярные соединения (ВМС) – состоят из макромолекул, размеры которых соответствуют высокодисперсным системам, а их масса изменяется от нескольких тысяч до миллионов.

Гели – структурированные высокодисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, состоящие из заполненного жидкостью каркаса, который образует структуру из твердых частиц дисперсной фазы.

Гемосорбция – метод лечения, направленный на удаление из крови различных токсических продуктов и регуляцию гомеостаза путем контакта крови с сорбентами вне организма.

Гидрофобные взаимодействия – взаимодействия, возникающие в водной среде между неполярными частицами, молекулами или неполярными радикалами сложных молекул.

Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) – баланс гидрофильного и гидрофобного взаимодействия на границе «вода-масло».

Графен – монослой атомов углерода.

Двойной электрический слой (ДЭС) – образуется на границе раздела «твердое тело-жидкость» и состоит из потенциалобразующего слоя на твердой поверхности одного знака и противоионов противоположного знака в жидкой среде.

Десорбции – процесс, обратный адсорбции.

Детергенты – синтетические вещества, обладающие высокой поверхностной активностью и в связи с этим моющим, дезинфицирующим и растворяющим действием.

Дисперсные системы – такие гетерогенные системы, которые состоят по крайней мере из двух фаз, одна из которых – дисперсная фаза

– является раздробленной (прерывной), а другая – дисперсионная среда – представляет собой непрерывную, нераздробленную часть системы.

Дисперсность – величина, обратная размеру частиц дисперсной фазы.

Диффузия – процесс переноса вещества (ионов, молекул, частиц дисперсных систем) из области большей в область меньшей концентрации.

Ионный обмен – обратимый процесс эквивалентного (стехиометрического) обмена между раствором электролита и твердым телом (ионитом).

Коагуляция – слипание частиц дисперсных систем при их контакте и образование агрегатов из слипшихся частиц с сохранением границы раздела между частицами.

Коалесценция – слияние капель (или пузырьков) внутри подвижной дисперсионной среды (жидкости или газа) и образование частиц большего размера по сравнению с исходным.

Когезия – связь между молекулами (атомами, ионами) в пределах одной фазы внутри тела.

Коллоидные ПАВ – ПАВ, молекулы которых образуют мицеллы, а растворы обладают моющим действием.

Лимфосорбция – очищение лимфы от ряда токсичных веществ путем пропускания её через адсорбент.

Мембрана – полупроницаемая перегородка, способная пропускать одни компоненты раствора и задерживать другие.

Моющее действие – совокупность коллоидно-химических процессов, которые приводят к удалению загрязнений с различных поверхностей, удержанию этих загрязнений в растворе и предотвращению их вторичного оседания на обрабатываемую поверхность.

Наноматериалы – материалы, созданные с использованием наночастиц, обладающие какими-либо уникальными свойствами, обусловленными присутствием этих частиц, один из характерных размеров которых лежит в интервале от 1 до 100 нм.

Нанотехнология – междисциплинарная область фундаментальной и прикладной науки и техники, имеющая дело с практическими методами исследования, анализа и синтеза, а также методами производства и применения наноматериалов с заданной атомарной структурой путем контролируемого манипулирования отдельными молекулами.

Низкомолекулярные вещества (НМС) – принадлежат к разным классам химических соединений и имеют небольшую молекулярную массу.

Обратный осмос – движение растворителя или дисперсионной среды через мембрану под действием внешнего давления; применяется для концентрирования истинных и коллоидных растворов и извлечения из них чистой жидкости.

Осмоз – самопроизвольный процесс переноса растворителя (дисперсионной среды) через мембрану из растворителя (менее концентрированного истинного или коллоидного раствора) в раствор (или в более концентрированный раствор).

Плазмаферез – метод лечения, заключающийся в разделении крови на клеточные элементы (эритроциты, лейкоциты, тромбоциты и т.д.) и плазму, в которой растворены патологические и метаболические компоненты.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – вещества дифильного строения, молекулы которых имеют гидрофильную часть и гидрофобный радикал, способные самопроизвольно адсорбироваться на границе раздела фаз и снижать поверхностное натяжение.

Поверхностное натяжение – определяется особым положением молекул на границе раздела фаз и характеризуется удельной свободной поверхностной энергией (равной работе изотермического и обратимого изменения площади поверхностного слоя в расчете на 1 м^2), что равноценно силе, действующей тангенциально к поверхности раздела фаз и отнесенной к единице длины этой поверхности.

Сапонины – безазотистые гликозиды растительного происхождения с поверхностно-активными свойствами.

Смачивание – следствие адгезии жидкости к твердой поверхности; иммерсионное при сплошном соприкосновении двух фаз Т–Ж, контактное – в отношении капель жидкости в присутствии третьей фазы – газа, определяющее форму и площадь контакта капель с твердой поверхностью.

Спаны – неполные эфиры высших карбоновых кислот и шестиатомного спирта гексита, производного сорбита.

Сыпучие материалы (порошки) – дисперсные системы типа Т/Г, в которых имеется непосредственный контакт между частицами дисперсной фазы.

Твины – эмульгаторы, полученные обработкой спанов окисью этилена.

Углеродные нанотрубки – протяженные цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров, состоящие из одной или нескольких свернутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей (графенов) и обычно заканчивающиеся полусферической головкой.

Удельная поверхность – площадь, приходящаяся на единицу массы (обычно 1 кг) или объема (1 м^3) частиц дисперсной фазы.

Устойчивость – способность дисперсных систем сохранять состав неизменным; концентрация дисперсной фазы и распределение частиц по размерам остаются постоянными во времени.

Фуллерен – молекулярное соединение, представляющее собой выпуклые замкнутые многогранники, состоящие из четного числа атомов углерода.

Эмульсии – дисперсные системы, дисперсная фаза и дисперсионная среда которых состоят из взаимонерастворимых или слаборастворимых жидкостей.

Энтеросорбция – метод, основанный на связывании и выведении из желудочно-кишечного тракта с лечебной или профилактической целью эндогенных и экзогенных веществ, надмолекулярных структур и клеток.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

ОСНОВНАЯ

1. Физическая и коллоидная химия: Учебник / А.П. Беляев, В.И. Кучук, К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е Малахова / ред. А.П. Беляев. – М.: ГЭОТАР - Медиа, 2008. – 823 с.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник для студентов высших учебных заведений, обучающихся по медицинским, биологическим, агрономическим, ветеринарным, экологическим специальностям / ред. Ю. А. Ершов. – 6-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2007. – 559 с.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ

3. Коллоидная химия наночастиц / А.Д. Зимон, А.Н. Павлов. – М.: Научный мир, 2012. – 224 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. АДСОРБЦИЯ	4
1.1. ПРИРОДА ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ	4
1.2. СОРБЦИЯ И ЕЁ ВИДЫ	7
1.3. ТЕОРИЯ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ ЛЕНГМЮРА	9
2. АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ – ГАЗ.....	14
2.1. ПОВЕРХНОСТНО - АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА	14
2.2. ПОВЕРХНОСТНО - ИНАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА	19
2.3. ИНДИФФЕРЕНТНЫЕ ВЕЩЕСТВА.....	19
2.4. ЗНАЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ НА ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ – ГАЗ.....	20
3. АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО – РАСТВОР	23
3.1. МОЛЕКУЛЯРНАЯ АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ	23
3.2. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ АДСОРБЦИЮ.....	25
3.3. ИОННАЯ АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ	28
3.4. ИЗБИРАТЕЛЬНАЯ АДСОРБЦИЯ ИОНОВ	29
3.5. ИОНООБМЕННАЯ АДСОРБЦИЯ.....	30
3.6. АДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ	32
4. АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ—ЖИДКОСТЬ.....	35
4.1. ЭМУЛЬСИИ.....	35
5. СМАЧИВАНИЕ. АДГЕЗИЯ. КОГЕЗИЯ.....	43
5.1. СМАЧИВАНИЕ.....	43
5.2. КОГЕЗИЯ И АДГЕЗИЯ	47
6. СОРБЕНТЫ.....	50
6.1. АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ	51
6.2. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ.....	54
6.3. ИОНООБМЕННЫЕ СОРБЕНТЫ	57
6.4. НАНОСОРБЕНТЫ	61
6.5. ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОСОРБЕНТОВ	66
ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ.....	68
ОТВЕТЫ НА ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ	76
СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ.....	77
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	81

Учебное издание

Авторы:

кандидат химических наук, доцент

Олишевец Людмила Ивановна

кандидат химических наук

Тверякова Елена Никитична

кандидат химических наук, доцент

Кузнецова Ольга Гавриловна

Тимофеева Людмила Петровна

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Отпечатано в авторской редакции

Редакционно-издательский отдел СибГМУ

634050, г. Томск, пр. Ленина, 107

тел. 8(382-2) 51-57-08

факс. 8(382-2) 51-53-15

E-mail: bulletin@bulletin.tomsk.ru

Подписано в печать 20.12.2013 г.

Формат 60x84^{1/16}. Бумага офсетная.

Печать ризограф. Гарнитура «Times». Печ. лист. 5,16

Тираж 100 экз. Заказ №

Отпечатано в лаборатории оперативной полиграфии СибГМУ

634050, Томск, ул. Московский тракт, 2