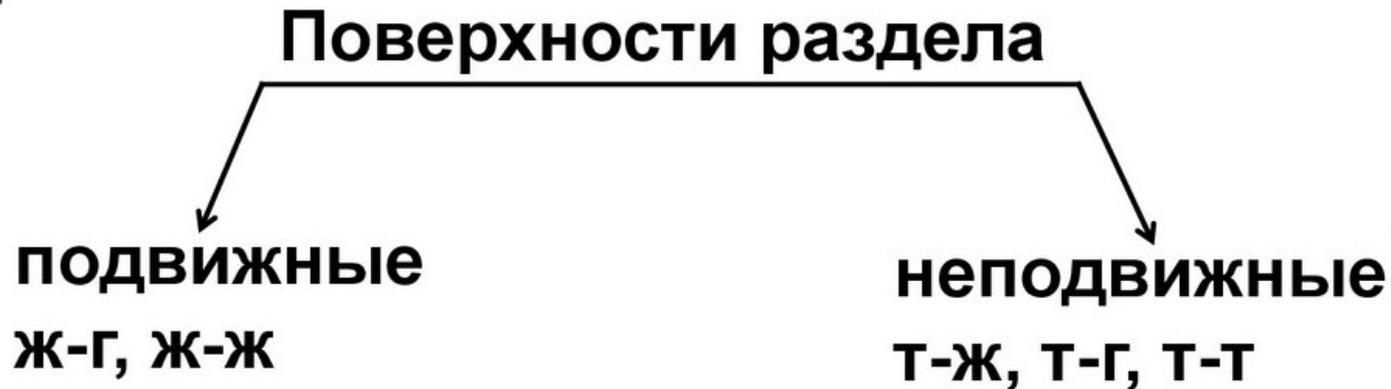


Волгоградский Государственный Медицинский Университет
Кафедра химии

Физико-химия поверхностных явлений

Адсорбционные процессы на подвижных и неподвижных границах раздела фаз. Значение адсорбционных процессов для жизнедеятельности.
Адсорбция в медицине

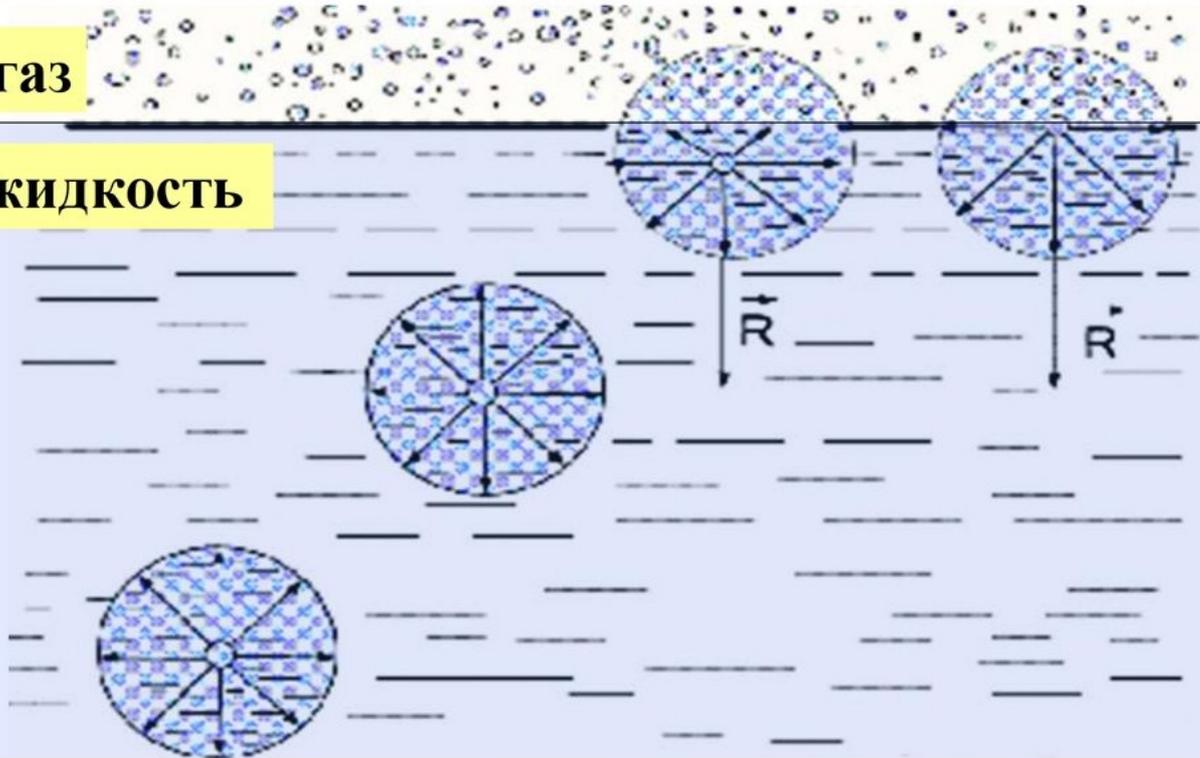
Поверхностные явления (ПЯ) – это особенности поведения веществ, которые наблюдаются на поверхности раздела фаз, и обусловленные особенностями состава и строения поверхностного слоя.



Влияние поверхности раздела фаз на свойства системы возрастает с увеличением удельной поверхности.

газ

жидкость



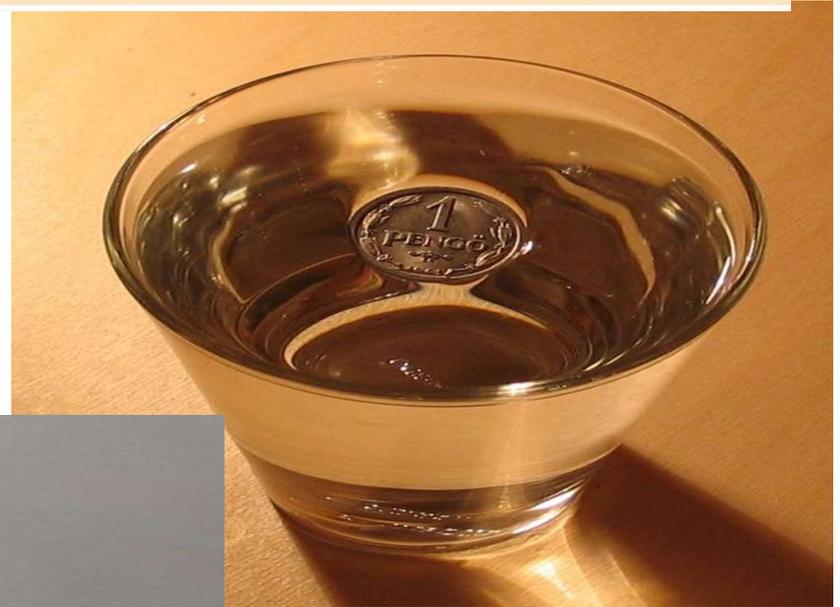
Всем хорошо известно, что граница раздела двух фаз (**жидкость – газ**) обладает упругими свойствами.

Это связано с тем, что молекула, в глубине каждой из этих фаз, имеет со всех сторон одинаковое энергетическое влияние со стороны окружающих её таких же точно молекул. А вот молекулы, находящиеся на поверхности воды, со стороны газа такого влияния не испытывают, поэтому на них действует сила, направленная в глубину водной фазы и стремящаяся сжать границу раздела **Ж / Г**.

В этом можно легко убедиться посмотрев на следующие слайды.

На них изображены :

- 1) Насекомое – водомерка, спокойно бегающая по поверхности воды;
- 2) Скрепка, лежащая на поверхности воды и даже
- 3) Легкая монета, которая также не тонет.



Сила, действующая на единицу длины контура, ограничивающего поверхность раздела фаз, и обуславливающая сокращение поверхности жидкости, называется **поверхностным натяжением** (σ) и имеет в этом случае размерность [мН/м] или [дин/см].

Можно предложить и другое определение поверхностного натяжения:

Величина σ - это **энергия**, необходимая для выполнения работы по созданию 1 см² новой поверхности раздела фаз, т.е. **удельная свободная поверхностная энергия** и она имеет в этом случае размерность [Дж /м²] или [эрг / см²] .

ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Поверхностное натяжение σ — это работа, необходимая для создания 1 м² поверхности $[\sigma] = \text{Дж/м}^2$

Поверхностное натяжение — это избыточная энергия, отнесённая к единице площади поверхности раздела фаз $\sigma = E / S$

Поверхностное натяжение

Поверхностное натяжение зависит от:

- природы жидкости

$\sigma(\text{H}_2\text{O})=72,8 \text{ Дж/м}^2$; $\sigma(\text{сыворотки крови})=45,4 \text{ Дж/м}^2$).

- температуры ($\uparrow t \downarrow \sigma$, при $t_{\text{кип}} \sigma = 0$).

- давления ($\uparrow p \downarrow \sigma$).

- концентрации растворенного вещества.

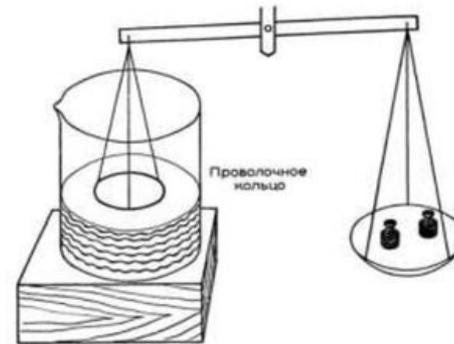
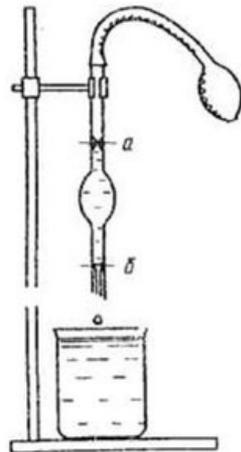
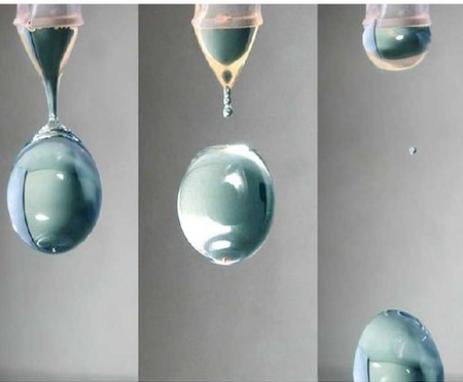


Для однокомпонентной системы возможен только первый способ уменьшения свободной энергии – т.е. уменьшение поверхности раздела фаз.

Поэтому капля принимает форму шара, т.к. сфера обладает наименьшей поверхностью при заданном объеме.

Поверхностное натяжение измеряют следующими способами:

- измерение веса отрывающейся капли (сталагмометрия);
- измерение силы, необходимой для отрыва тела от поверхности;
- измерение давления, необходимого для продавливания пузырьков газа или жидкости в испытываемую жидкость и др.

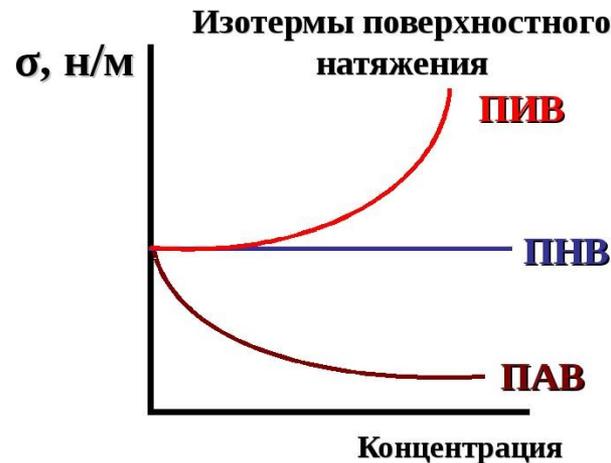


Поверхностная активность g – это способность растворенного вещества изменять поверхностное натяжение:

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

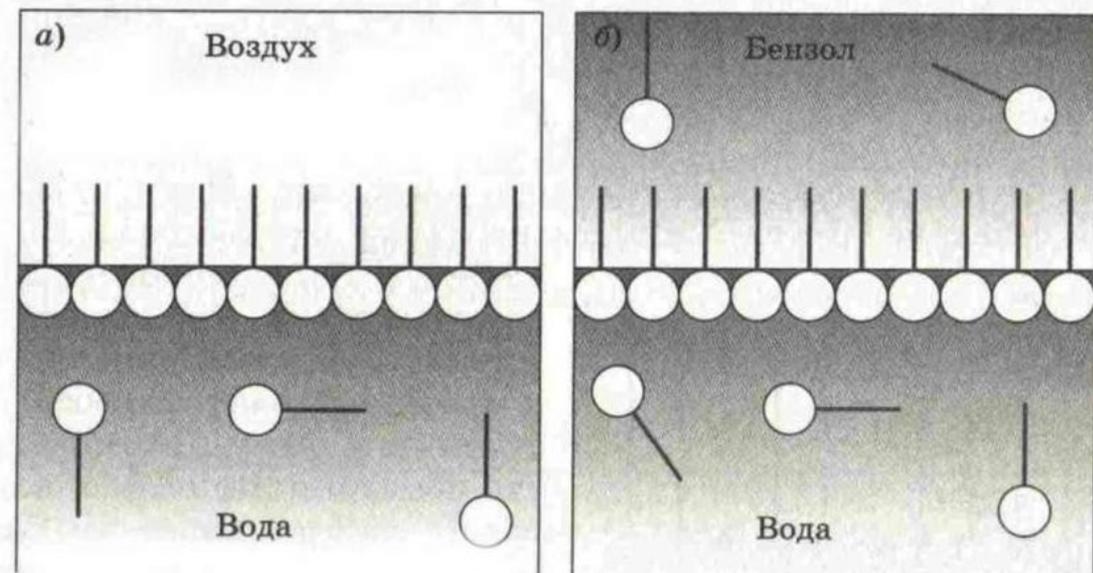
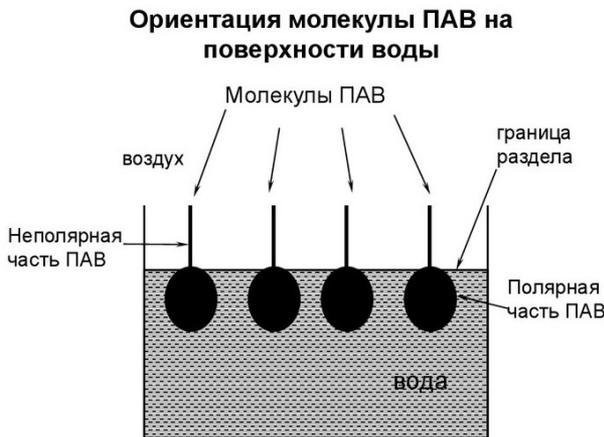
$\Delta\sigma$ - изменение поверхностного натяжения при изменении концентраций ΔC

По способности изменять поверхностное натяжение растворов по сравнению с чистым растворителем все вещества делятся на три типа:



1. **Поверхностно-активные вещества (ПАВ)** ($\sigma_{p-ра} < \sigma_0$), концентрация растворенных веществ в поверхностном слое больше, чем в объеме раствора (спирты, кислоты алифатического ряда, сложные эфиры, белки)

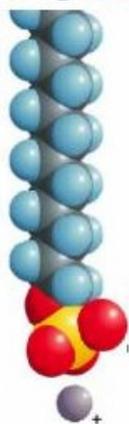
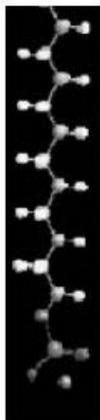
ПАВ адсорбируются на поверхности раздела фаз, ориентируясь полярной частью к полярной среде, неполярной – неполярной.



Ориентация молекул ПАВ на границе: а) вода — воздух; б) вода — бензол

Строение молекул ПАВ

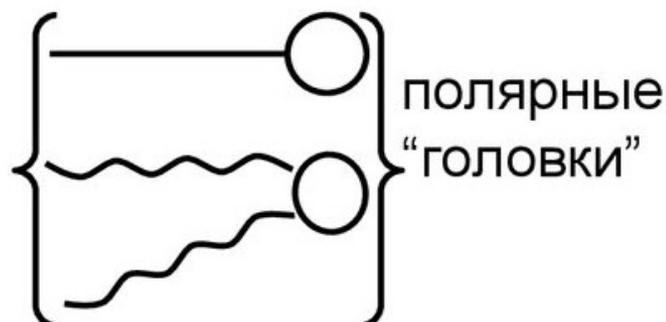
- ПАВ являются **органические вещества дифильного строения**, т.е. их молекулы содержат *полярную (гидрофильную) и неполярную (гидрофобную)* части.
- неполярные части обычно имеют чисто углеводородную структуру
- полярные содержат электрофильные атомы (O, N, S, P и т.д.) – вплоть до образования ими ионов (-COOH, -OH, -NH₂, -NO₂, -CHO, -SO₂OH и т.д.).



неполярные
“хвосты”

гидрофобная
часть
(липофильная)

гидрофильная
часть



2. **Поверхностно-инактивные вещества (ПИВ)** ($\sigma_{p-pa} > \sigma_0$), концентрация растворенных веществ в поверхностном слое меньше, чем в объеме раствора (неорганические кислоты, основания и соли, некоторые органические соединения, такие как глицерин, α -аминокислоты и др.);

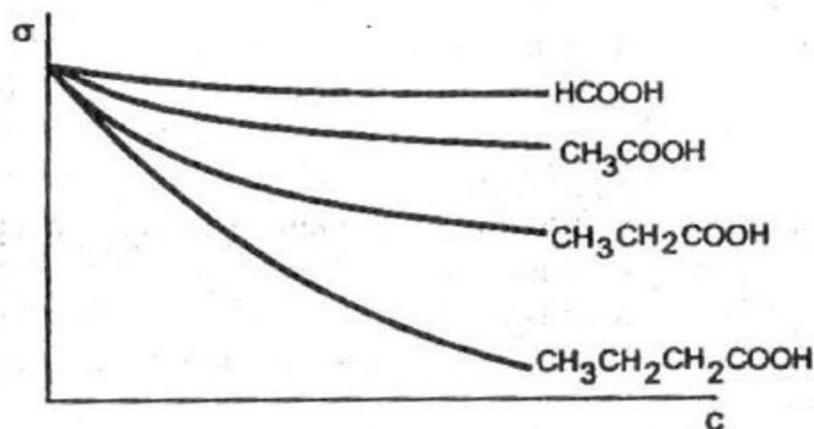
3. **Поверхностно неактивные вещества (ПНВ)** практически не изменяют поверхностного натяжения растворителя ($\sigma_{p-pa} = \sigma_0$) (сахароза, и др.)



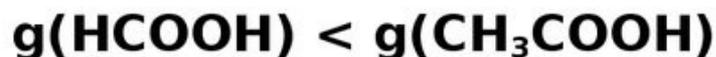


Пьер Эмиль Дюкло
1840 – 1904

Правило Дюкло - Траубе: в рядах предельных жирных кислот и спиртов при удлинении цепи на одну CH_2 - группу поверхностная активность гомолога в водном растворе увеличивается в 3 – 3,5 раза.



Исидор Траубе
1860 – 1943



Поверхностные явления

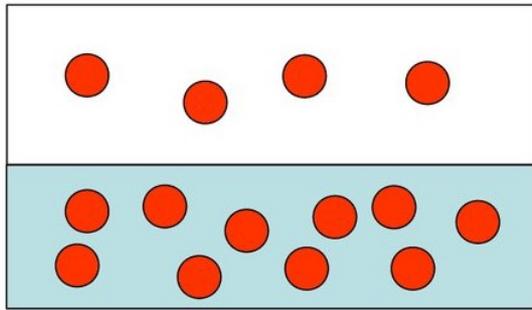
Сорбция – поглощение газов, паров или растворенных веществ (сорбатов) твердым телом или жидкостью (сорбентом)

Абсорбция – поглощение сорбата всем объемом сорбента (поглощение аммиака водой)

Адсорбция – поглощение сорбата поверхностью сорбента (поглощение газов активированным углем)

Абсорбция

ФАЗА I



ФАЗА 2

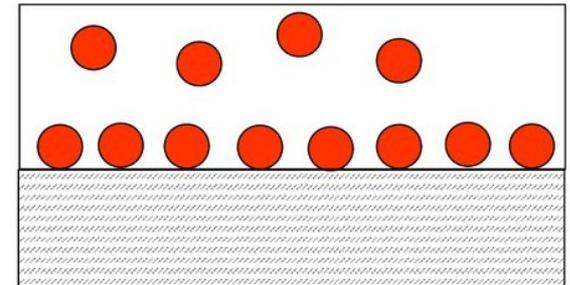
Капиллярная конденсация – процесс сжижения пара в порах твердого сорбента при снижении T ниже критической для этого пара.

Хемосорбция – сорбция с образованием химических связей.

Десорбция – процесс обратный сорбции

Адсорбция

ФАЗА I



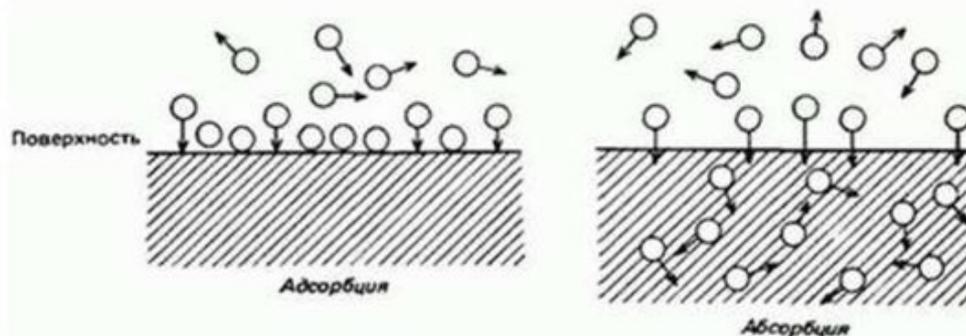
ФАЗА 2

Адсорбция

Основные понятия:

Поглощение каким-либо веществом других веществ называется **сорбцией**. Если этот процесс идет только на поверхности, то его называют адсорбцией. **Адсорбция** – это увеличение концентрации вещества на границе раздела фаз по сравнению с его содержанием во внутренних слоях раствора.

Если поглощаемое вещество диффундирует вглубь поглотителя и распределяется по объему, то это явление называется **абсорбцией**.



То вещество, на поверхности которого идет адсорбция называется **адсорбентом**, а вещество которое адсорбируется **адсорбтивом**.

Адсорбат - уже адсорбированное вещество, находящееся на поверхности или в объеме пор адсорбента.

Адсорбтив адсорбируется на адсорбенте, превращаясь в адсорбат

Процесс обратный адсорбции называется **десорбцией**.

По характеру межфазной поверхности

**различают адсорбцию, протекающую
на границе раздела:**

- А) жидкость/газ,**
- Б) жидкость/жидкость,**
- В) твердое тело/жидкость,**
- Г) твердое тело/газ**

Адсорбция на границе жидкость – газ

Особенность границы раздела :

- на границе раздела фаз нет активных центров, поверхность жидкости гладкая;
- молекулы адсорбата свободно перемещаются по поверхности адсорбента (жидкости).

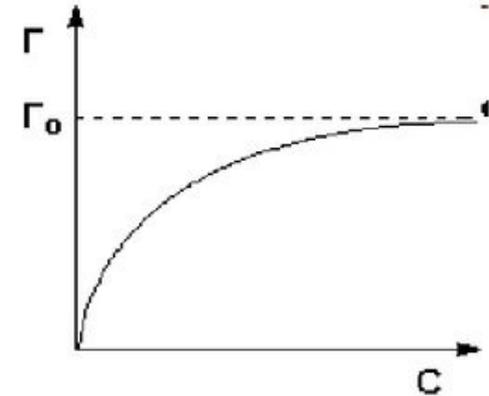
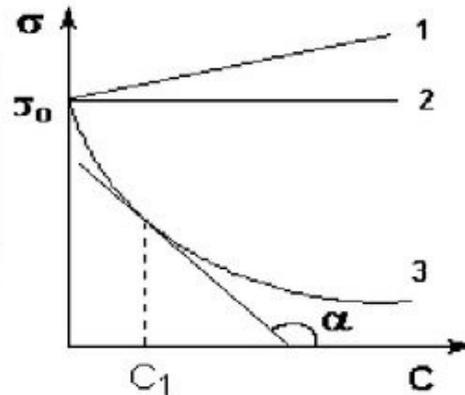
В результате адсорбции на поверхности жидкости оказывается то вещество, которое в большей степени будет снижать ее поверхностное натяжение.

Адсорбция вещества на поверхности жидкости связана с величиной поверхностного натяжения **фундаментальным уравнением адсорбции Гиббса.**

Изотерма адсорбции Гиббса

- Уравнение, описывающее зависимость между адсорбцией и концентрацией вещества называется **изотермой адсорбции**.

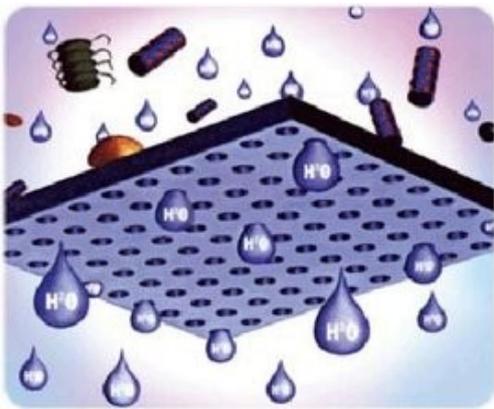
$$g = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = \operatorname{tg}\alpha$$



Уравнение адсорбции Гиббса:

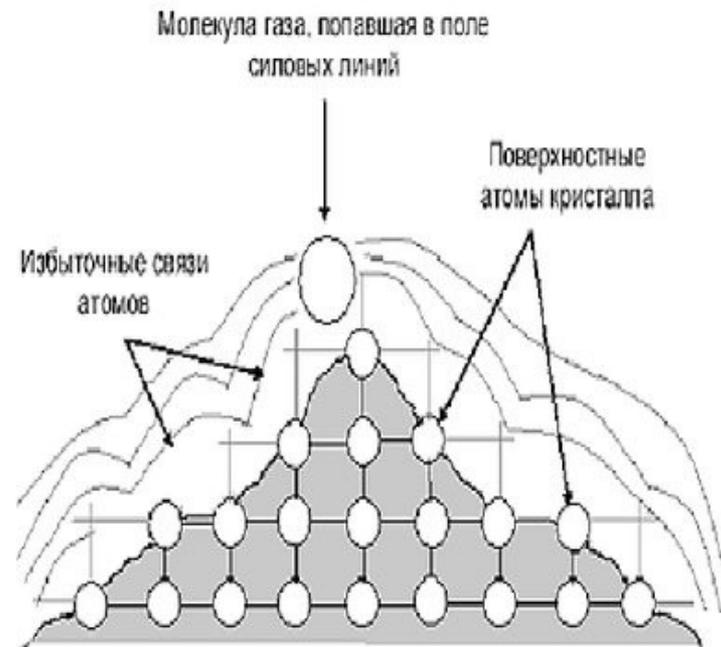
$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = \frac{C}{RT} \cdot g$$

Для ПАВ: $\sigma < 0$; $g > 0$; $\Gamma > 0$ – адсорбция положительна.
Для ПИВ: $\sigma > 0$; $g < 0$; $\Gamma < 0$ – адсорбция отрицательна.



Адсорбция на неподвижных границах (твердое тело – газ; твердое тело – раствор)

Причиной адсорбции на твердых телах является нескомпенсированность силовых полей молекул, в зонах деформации (активных центрах).



Адсорбцию, проходящую на них, разделяют на физическую и химическую.

Физическая адсорбция (ФАд) возникает за счет вандер-ваальсовых взаимодействий и происходит на активных центрах (во впадинах поверхности).

Химическая адсорбция (хемосорбция) (ХАд) осуществляется путем химического взаимодействия молекул адсорбента и адсорбата и приходится на выступы рельефа поверхности



Активные центры физической (а) и химической (б) адсорбции

Различия:

1. **ФАд** – обратима, а **ХАд** – необратима;
2. **ХАд** локализована, т.е. молекулы адсорбата не могут перемещаться по поверхности адсорбента.
3. С увеличением t величина **ФАд** уменьшается, а **ХАд** увеличивается.

Количественно адсорбция (Γ) на подвижной и неподвижной границах раздела описывается **уравнением Ленгмюра**.

1) На каждом абсорбционном месте на поверхности адсорбента может находиться только одна молекула или адсорбция является локализованной на абсорбционных центрах.

2) Адсорбция является мономолекулярной, т.е. осуществляется только в одном слое.

3) Адсорбционная поверхность является однородной.

4) Между адсорбированными молекулами отсутствует взаимодействие.

5) Адсорбция есть процессом обратимым.

Изотерма адсорбции Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}$$

При низких концентрациях $C \ll K$

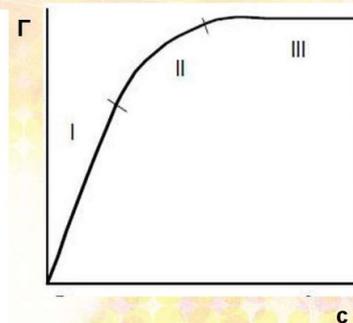
$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K}{C} \text{ (линейная зависимость)}$$

При средних концентрациях $C = K$

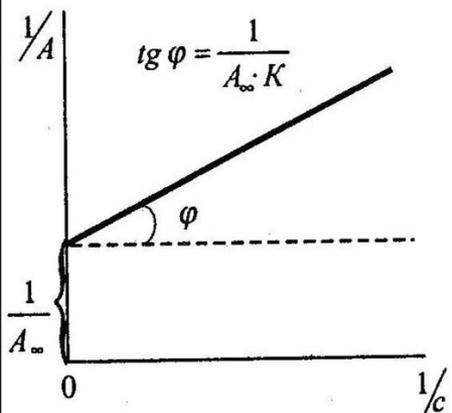
$$\Gamma = 1/2 \Gamma_{\infty}$$

При высоких концентрациях

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \text{ (прямая)}$$



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



Для нахождения констант A_{∞} и K используют линейную формулу уравнения Ленгмюра.

Подставляя экспериментальные данные графически легко найти необходимые константы.

- Теория Ленгмюра справедлива при условии образования мономолекулярного слоя.

$$A = A_{\infty} \frac{KC}{1 + (KC)}$$

C – концентрация

P – давление газа

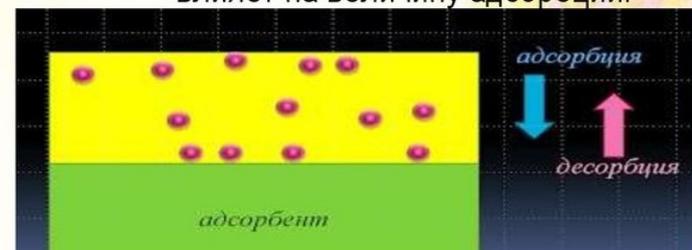
K – константа адсорбционного равновесия = $\frac{K_{\text{десорбции}}}{K_{\text{адсорбции}}}$

при $C \ll K$

$$A = A_{\infty} \frac{C}{K}, \text{ линейная зависимость } \Gamma \text{ от } C$$

при $C > K$

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \text{ дальнейшее увеличение концентрации не влияет на величину адсорбции.}$$

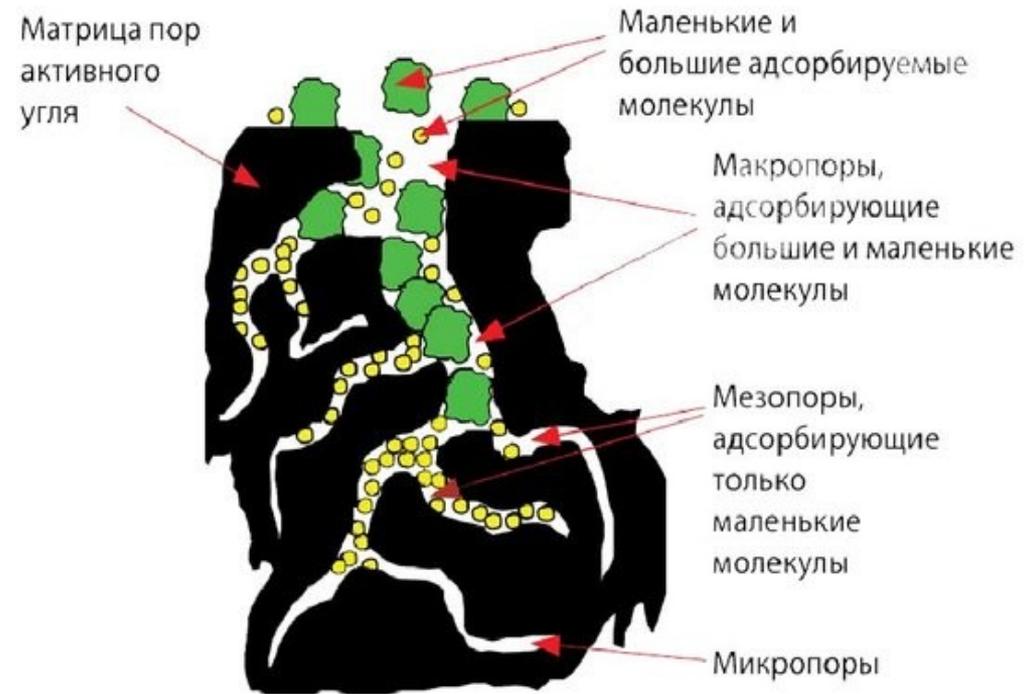


Адсорбция газов на твердой поверхности

- Зависит от:
- 1) природы поверхности: *неполярные (гидрофобные) – сажа, актив. уголь, тальк; полярные (гидрофильные) – силикагель, алюмогель, глины, цеолиты.*

- 2) площади поверхности.

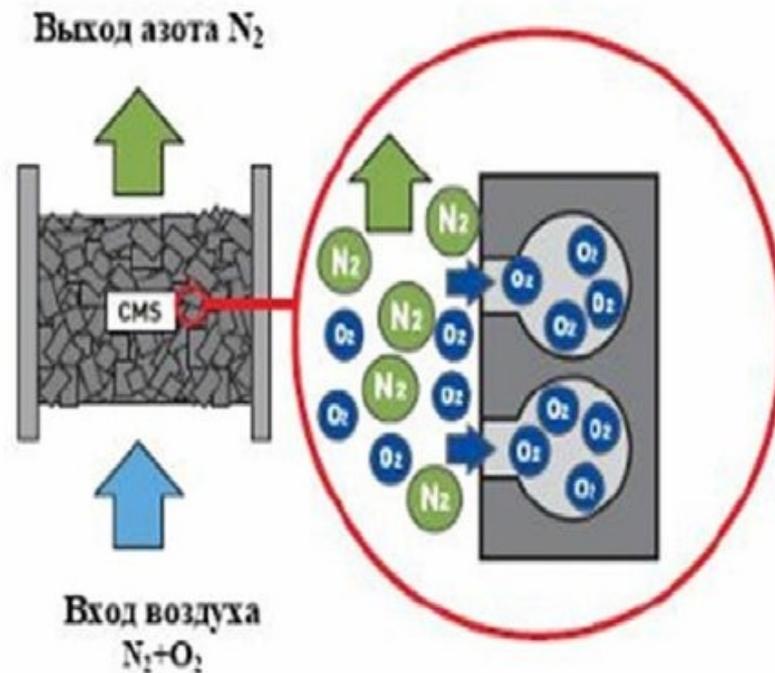
Адсорбент тем эффективнее, чем больше измельчение и пористость.



Матрица пор активированного угля

- 3) природы поглощаемого газа или пара. *Лучше адсорбируется тот компонент, который легче сжижается.*

Газ	H ₂	N ₂	CO	O ₂	CO ₂	NH ₃
T _{крит} , К	14	77	83	90	195	240
Г · 10 ⁴ , моль/г	2,1	3,6	4,2	6,3	21	81



Полярные вещества лучше адсорбируются на полярных адсорбентах.

- 4) температуры. *С повышением t адсорбция газов уменьшается.*

Адсорбция из растворов

молекулярная

ионная

Отличие от адсорбции газов – это конкуренции между растворителем и растворенным веществом за возможность адсорбироваться на поверхности твердого адсорбента.

Адсорбция ионов из растворов

в зависимости от природы адсорбента
подразделяется на

ионную адсорбцию

и

ионнообменную адсорбцию

Молекулярная (неэлектролитов) адсорбция

Зависит от:

- 1) **природы адсорбента**. Полярные адсорбенты поглощают полярные вещества.
- 2) **природы растворителя**. Чем хуже растворитель смачивает поверхность и чем хуже растворяет вещество, тем лучше адсорбция растворенного вещества.
- 3) **температуры**. При повышении t адсорбция веществ из растворов уменьшается.

- 4) природы поглощаемого вещества (адсорбтива):
- а) **Правило Шилова**: чем больше растворимость вещества в растворителе, тем хуже оно адсорбируется на адсорбенте.
- б) **Правило Ребиндера**: на поверхности раздела фаз лучше адсорбируются те вещества, при адсорбции которых происходит выравнивание соприкасающихся фаз, причем с увеличением $\Delta\Pi$ способность к адсорбции этих веществ возрастает.

Ионная адсорбция

По сравнению с молекулярной адсорбцией более сложный процесс, т.к. в растворе присутствует уже 3 вида частиц: **катионы**, **анионы** растворенного вещества и **растворитель**.

- Особенности:
- 1) адсорбируются заряженные частицы (ионы), а не молекулы.
- 2) адсорбция происходит только на полярных адсорбентах (полярная адсорбция).
- 3) адсорбция сопровождается образованием ДЭС.
- 4) Адсорбция является избирательной.
- 5) В основе адсорбции лежат химические силы, т.е. адсорбция необратима.
- 6) Характерно явление обменной адсорбции.

- Зависит от:
- 1) природы адсорбента. *Чем более полярный адсорбент, тем лучше адсорбция ионов.*
- 2) природы иона:

а) чем больше $r_{\text{иона}}$, тем меньше адсорбция;

Ионы одинакового заряда можно расположить в

лиотропные ряды: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$
 $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{SCN}^- > \text{OH}^-$

уменьшение гидратации, усиление
 адсорбционных свойств 

- *б) чем больше $z_{\text{иона}}$, тем сильнее адсорбция*

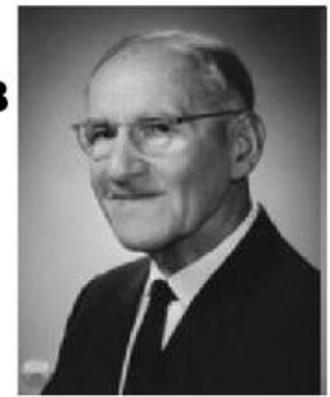


Избирательная адсорбция ионов подчиняется

правилу Панета - Фаянса

*на кристаллической
поверхности адсорбируются
те ионы, которые способны
достроить кристаллическую
решетку и дают
труднорастворимое
соединение с ионами,
входящими в кристалл.*

Фридрих Адольф
Панет
1887 – 1958

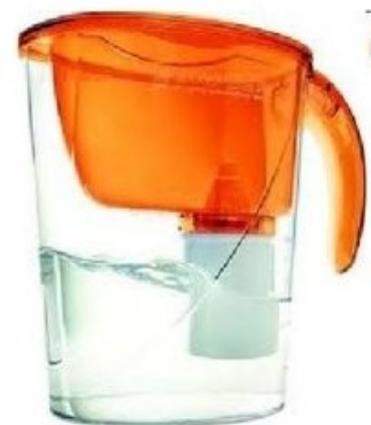


Казимир Фаянс
1887 – 1975

- Например: на AgI могут адсорбироваться Ag^+ и I^- , а также изоморфные ионы: Cl^- , Br^- , CN^- , CNS^- . Обязательным является условие образования труднорастворимого соединения.

Ионообменная адсорбция

- **Ионообменная адсорбция** – это процесс, при котором твердый адсорбент обменивает свои ионы на ионы того же знака из жидкого раствора.
- Сорбенты, способные к обмену ионов, называют **ионообменниками** или **ионитами**.
- **Ионообменные смолы** – это высокомолекулярные нерастворимые соединения, способные набухать в водных растворах, поглощая значительное количество воды, и высвобождать ионы в процессе электролитической диссоциации.

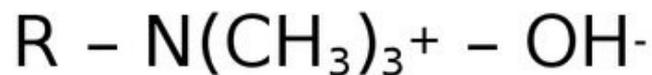




- **Катиониты** – нерастворимые многоосновные кислоты; обменивают катионы.



- **Аниониты** - нерастворимые многоатомные основания; они обменивают анионы.

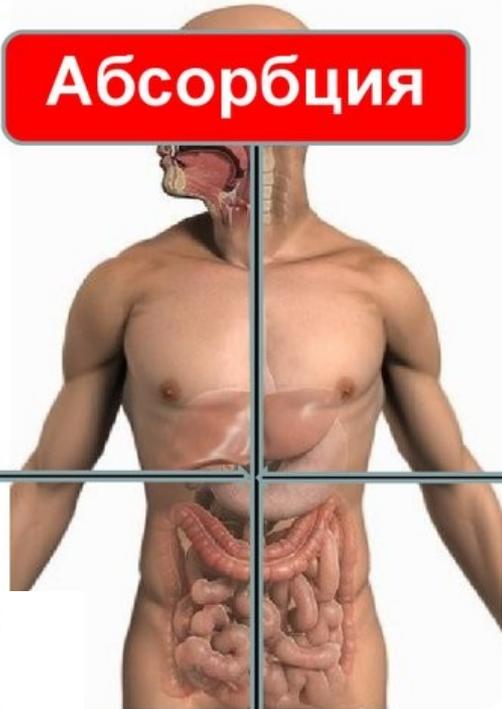


- **Амфортерные иониты** содержат и катионные и анионные обмениваемые группы.



Медико-биологическое значение темы

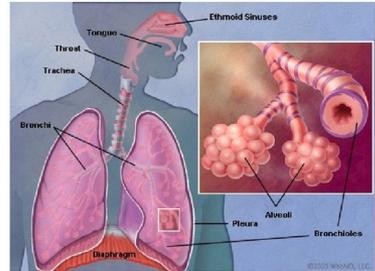
Усвоение питательных и лекарственных веществ



Абсорбция

Метаболизм

Распределение



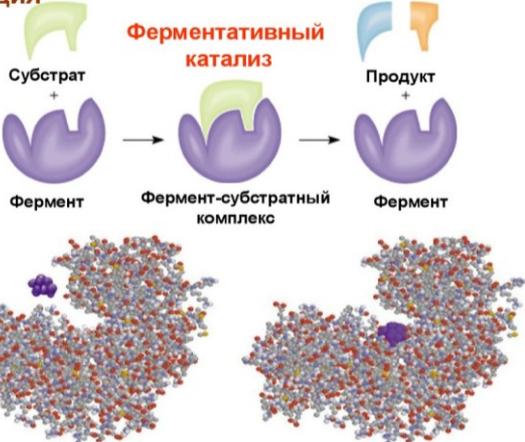
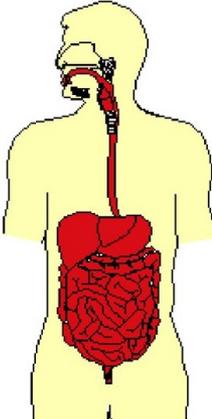
Абсорбция
Газовый обмен в лёгких



Перенос O_2 и CO_2 из лёгких к тканям

Адсорбция

Поглощение сорбентами ядовитых веществ в желудочно-кишечном тракте



Экскреция

Многие процессы фарм. технологии - испарение, сублимация и конденсация, адсорбция, гетерогенный катализ и химические реакции протекают на границе раздела фаз.

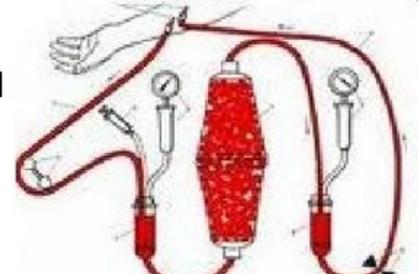


Адсорбционные процессы, используемые в медицине



• **Адсорбционная терапия** применяется для удаления токсинов и вредных веществ из ЖКТ (адсорбенты: $Al(OH)_3$, MgO , $AlPO_4$ входят в состав алмагеля, фосфалюгеля и др.). Активированный уголь – адсорбент газов (при метеоризме), токсинов (при пищевых токсикоинфекциях), алкалоидов и солей тяжелых металлов (при отравлениях).

• **Гемосорбция** используется для удаления из крови крупных молекул токсических веществ, вирусов, бактерий (углеродные сорбенты, иммуносорбенты, ионообменные смолы).



Адсорбция

Хроматография:
- разделение смесей аминокислот;
- очистка лекарственных препаратов;
- количественное определение витаминов, гормонов;
- диагностика заболеваний

