

*Физическая химия
поверхностных явлений*

Основные понятия

- *Поверхностными явлениями* называют процессы, происходящие на границе раздела фаз и обусловленные особенностями состава и строения поверхностного (пограничного) слоя.

В любом живом организме содержится огромное количество гетерогенных систем, на поверхности раздела которых происходят важнейшие биохимические процессы.

- кожные покровы;**
- поверхность стенок кровеносных сосудов;**
- слизистые оболочки;**
- мембраны ядер, митохондрий и т.д.)**

Например:

--поверхность кожи взрослого человека около $1,5 \text{ м}^2$;

-- площадь поверхности эритроцитов крови человека около 3500 м^2 ;

-- суммарная площадь поверхности 1 г белка 6000 м^2 ;

-- суммарная величина поверхностей раздела в организме несколько десятков миллионов м^2 .

Поверхность раздела фаз - слой от одного до нескольких молекулярных диаметров, возникающий на границе раздела фаз.

Существует 5 типов: **T-G**, **T-J**, **T-T**, **J-G**, **J-J**.

Поверхность раздела фаз характеризуется следующими параметрами:

- 1. Удельная поверхность фазы $S_{уд}$.**
- 2. Свободная поверхностная энергия G_s**
- 3. Поверхностное натяжение σ**

Удельная поверхность фазы $S_{уд}$ – это величина, равная отношению площади поверхности к её объему или массе.

$$S_{уд} = S / V \text{ или } S_{уд} = S / m$$

$$[m^2/m^3 = 1/m \text{ или } m^2/kg]$$

Она зависит от кривизны поверхности дисперсности фаз.

- Поверхностная энергия подчиняется основным законам термодинамики (ТД)

Согласно первому закону ТД, поверхностная энергия может переходить в химическую, электрическую и свободную энергию Гиббса.

Согласно второму закону ТД, поверхностная энергия может быть причиной самопроизвольных процессов, определяемых уменьшением энергии Гиббса.

Поверхностная энергия (G_s) зависит от величины поверхностного натяжения (σ) и площади поверхности (S). Эта зависимость выражается уравнением:

$$G_s = \sigma S, \text{ где}$$

G_s - [Дж (н м)],

σ - [н м⁻¹],

S - [м²].

Поверхностное натяжение

В свою очередь, величина поверхностного натяжения определяется изменением энергии Гиббса (ΔG_s), приходящейся на единицу поверхности (ΔS):

$$\sigma = \Delta G_s / \Delta S.$$

Поверхностное натяжение (σ) равно работе, которую нужно совершить для создания единицы поверхности [Дж/м²].

Поверхностная энергия, отнесенная к единице площади поверхности, называется **поверхностным натяжением**.

$$\sigma = \frac{G_s}{S}$$

$$\left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н}}{\text{м}} \right]$$

Вещество	Поверхностное натяжения, мДж/м²
Вода	72,8
Ртуть	436
Этанол	22,3
Плазма	45,4

Поверхностное натяжение зависит:

1. Природы жидкости;
2. Температуры; $\sigma \downarrow$, $T \uparrow$
3. Давления; $\sigma \downarrow$, $p \uparrow$
4. Природы и концентрации растворенных веществ (могут \downarrow , \uparrow и не влиять).

Сорбция. Основные понятия.

Уменьшение свободной поверхностной энергии гетерогенной системы может происходить за счет сорбции различных веществ из окружающей среды.

- Сорбция (от лат. *Sorbeo* – поглощаю) – процесс поглощения одного вещества другим.
- Сорбент – поглотитель.
- Сорбтив (сорбат) – поглощаемое вещество.



Адсорбция – поглощение поверхностью сорбента.

Абсорбция – поглощение всем сорбентом.



Адсорбция

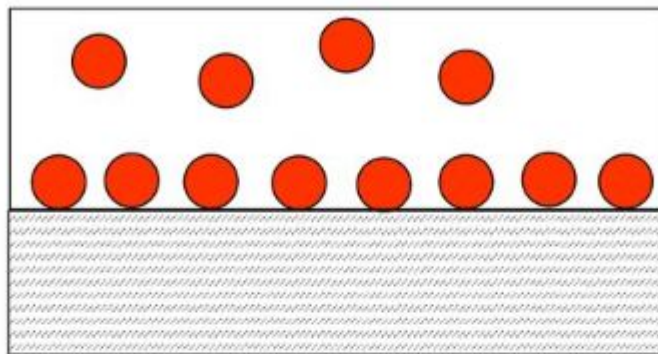


Абсорбция

Адсорбция

ФАЗА I

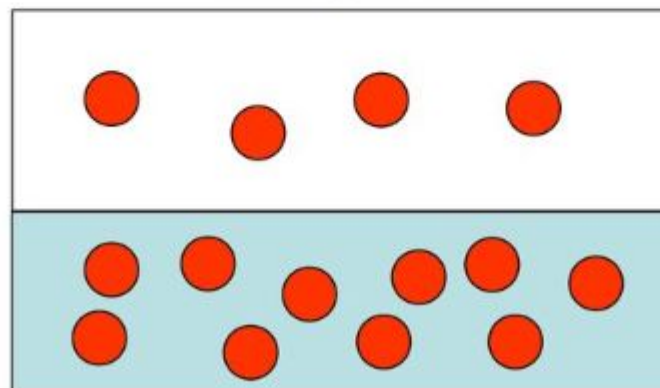
ФАЗА II



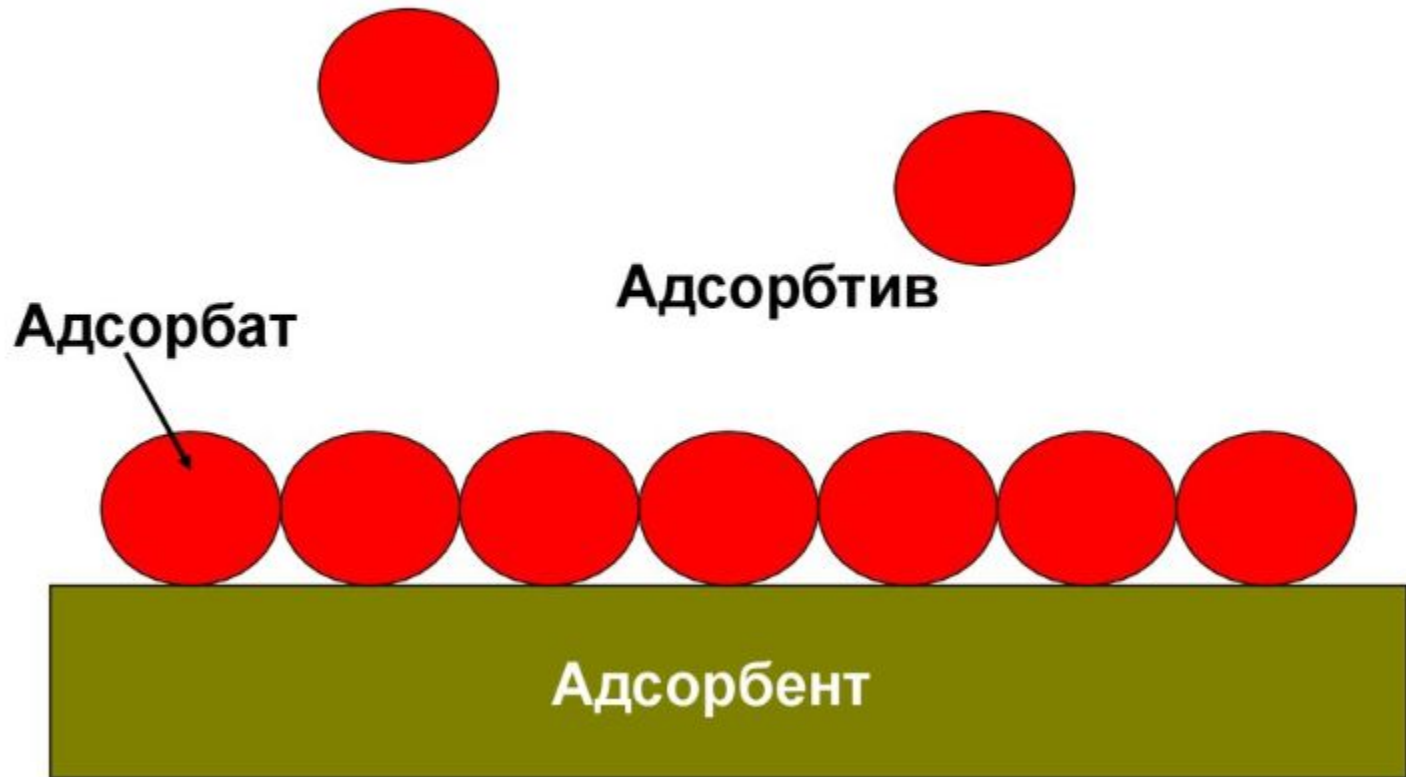
Абсорбция

ФАЗА I

ФАЗА II



Процесс адсорбции



Адсорбция характеризуется обратимостью и высокой скоростью.

Процесс обратный адсорбции называется десорбцией.

В зависимости от характера взаимодействия частиц сорбента и сорбтива сорбция бывает чисто физическая (за счет сил Ван-дер-Ваальса) и химическая (когда происходит химическое взаимодействие). Химическую сорбцию называют хемосорбцией.

Адсорбция на жидких адсорбентах

Адсорбция на жидких адсорбентах встречается в системах: ж – г, ж – ж, ж – т.

Об адсорбционной способности жидких адсорбентов судят либо по величине поверхностного натяжения, либо по величине адсорбции.



$a = (C_0 - C) V/S$, где

a – величина адсорбции (удельная сорбционная емкость) [ммоль м⁻²];

C_0 – начальная концентрация адсорбата [ммоль дм⁻³];

C – равновесная концентрация адсорбата [ммоль дм⁻³];

V – объем жидкой фазы [дм³];

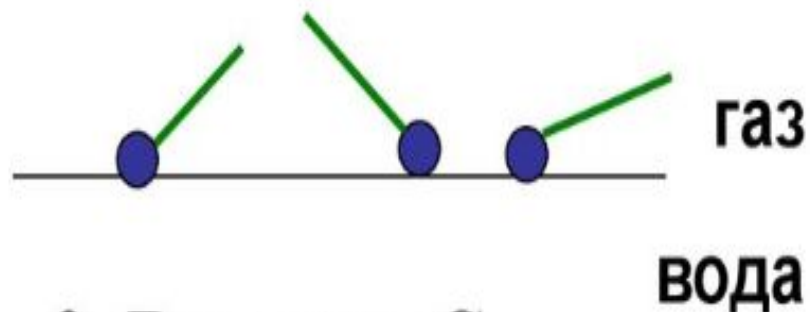
S – площадь поверхности адсорбента [м²].

Изотерма избыточной адсорбции Гиббса

Зависимость величины адсорбции от концентрации адсорбата называют *изотермой адсорбции*.

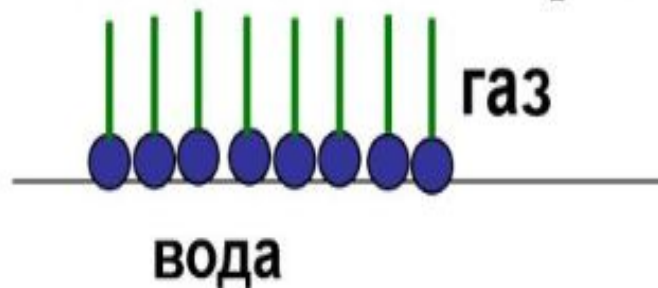


С увеличением концентрации адсорбируемого вещества величина адсорбции возрастает и достигает максимального значения при полном насыщении поверхности.

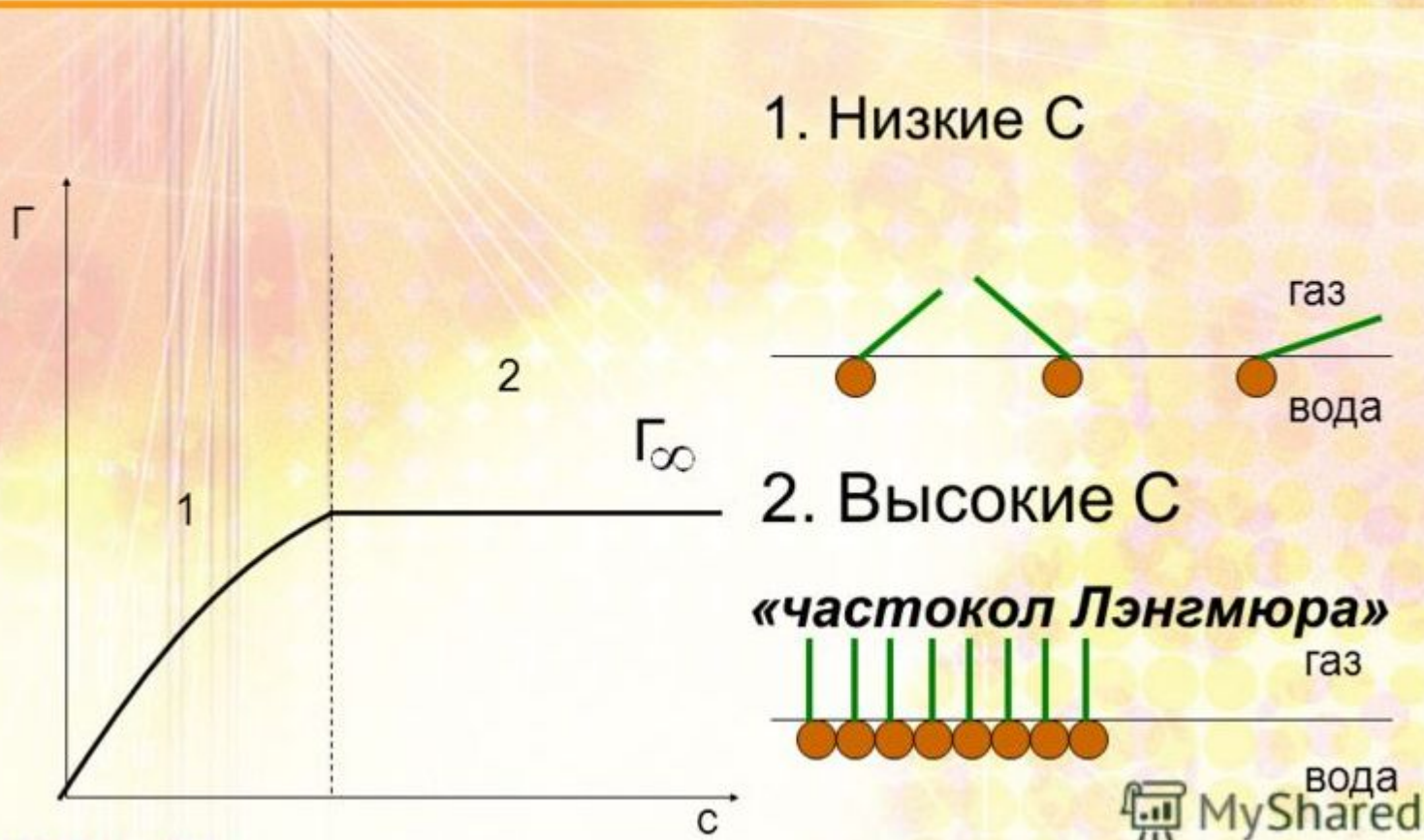


2. Высокие С

«частокол Лэнгмюра»



Изотерма адсорбции Гиббса



Уравнение Гиббса

Математически эта взаимосвязь характеризуется уравнением Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{dc} \cdot \frac{C}{RT} \quad [\text{ммоль м}^{-2}], \text{ где}$$

Γ - количество адсорбированного вещества
[ммоль/м²],

C – равновесная концентрация адсорбата [ммоль/л],

R - универсальная газовая постоянная,

T – абсолютная температура.

Уравнение Гиббса.

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

Γ – адсорбция, моль/м²;

C – равновесная концентрация растворенного вещества, моль/дм³;

R – универсальная газовая постоянная,
8,314 Дж/моль·К;

T – температура, К;

$\Delta\sigma$ - изменение поверхностного натяжения, $\sigma_{p-ра} - \sigma_{p-ля}$,
Дж/м²

ΔC – изменение концентрации, $C_{p-ра} - C_{p-ля}$ моль/дм³.

Поверхностная активность – это способность растворенных веществ изменять поверхностное натяжение растворителя.

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

$\Delta\sigma$ - изменение поверхностного натяжения,

$$\sigma_{\text{р-ра}} - \sigma_{\text{р-ля}}, \text{ Дж/м}^2$$

ΔC – изменение концентрации,

$$C_{\text{р-ра}} - C_{\text{р-ля}}, \text{ моль/дм}^3.$$

Поверхностная активность

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

Мера поверхностной активности (g) - способность растворенного вещества изменять поверхностное натяжение.

По знаку величины g вещества разделяют на поверхностно-активные (ПАВ), поверхностно-инактивные (ПИВ) и поверхностно-неактивные (ПНВ).

$$\Delta\sigma = \sigma_{\text{р-ра}} - \sigma_{\text{р-ля}}$$

1. Поверхностно-активные в-ва
(ПАВ) $\downarrow \sigma$

$$\sigma_{\text{р-ра}} < \sigma_{\text{р-ля}}$$

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} < 0$$

2. Поверхностно-инактивные в-ва
(ПИВ) $\uparrow \sigma$

$$\sigma_{\text{р-ра}} > \sigma_{\text{р-ля}}$$

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} > 0$$

3. Поверхностно-неактивные в-ва
(ПНВ)

$$\sigma_{\text{р-ра}} = \sigma_{\text{р-ля}}$$

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = 0$$

Вещества	Классы соединений
<p>Поверхностно-активные в-ва (ПАВ)</p>	<p>Спирты; карбоновые кислоты; сложные эфиры; амины</p>
<p>Поверхностно-инактивные в-ва (ПИВ)</p>	<p>Неорганические кислоты; соли; основания; аминокислота (глицин).</p>
<p>Поверхностно-неактивные в-ва (ПНВ)</p>	<p>Сахароза</p>

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) обладают низким поверхностным натяжением ($\frac{d\sigma}{dc} < 0$). Поэтому из уравнения Гиббса следует, что $\Gamma > 0$.

ПАВ вызывают положительную адсорбцию, так как они не растворяются в жидком адсорбенте, а концентрируются в поверхностном слое.

ПАВ: спирты, органические кислоты, сложные эфиры, белки, холестерол, жиры, липиды, мыла.

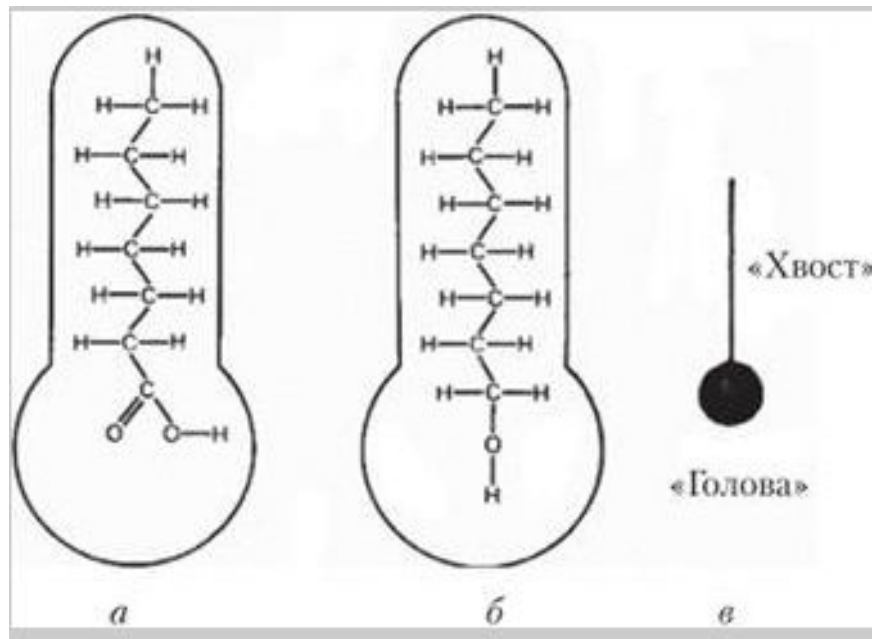
Строение молекулы ПАВ:

Молекула ПАВ состоит из:

- неполярной гидрофобной углеводородной группы (“хвост”)
- полярной гидрофильной группы (“голова”):
-ОН, -СООН, -С(О)-О, -NH₂; -SO₃H.



“хвост” “голова”

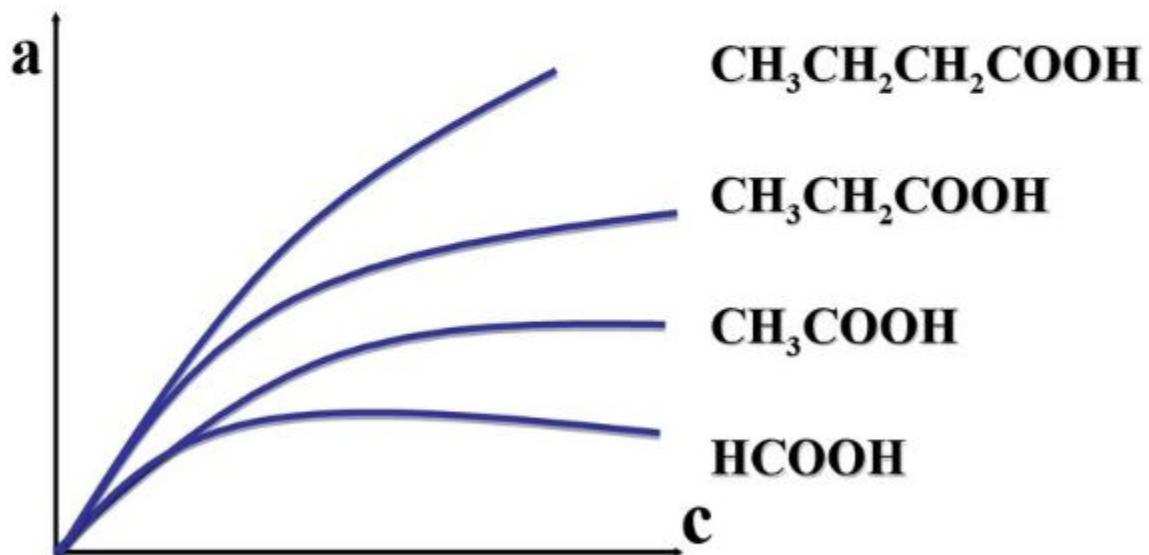


Модель молекулы поверхностно- активного вещества (ПАВ):

- а- строение гептановой кислоты;
- б- строение гептанового спирта;
- в- общая модель молекул ПАВ

Правило Траубе-Дюкло:

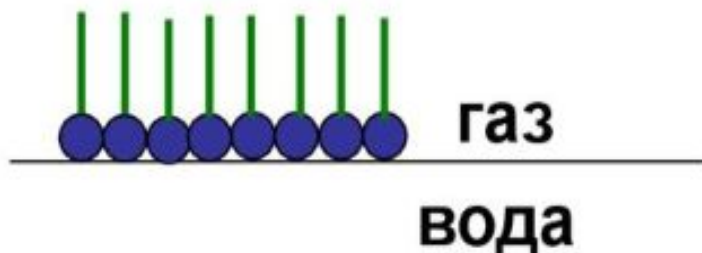
При удлинении цепи на группу $-CH_2-$ в гомологическом ряду способность к адсорбции возрастает в 3,2 раза.



Правило Ребиндера

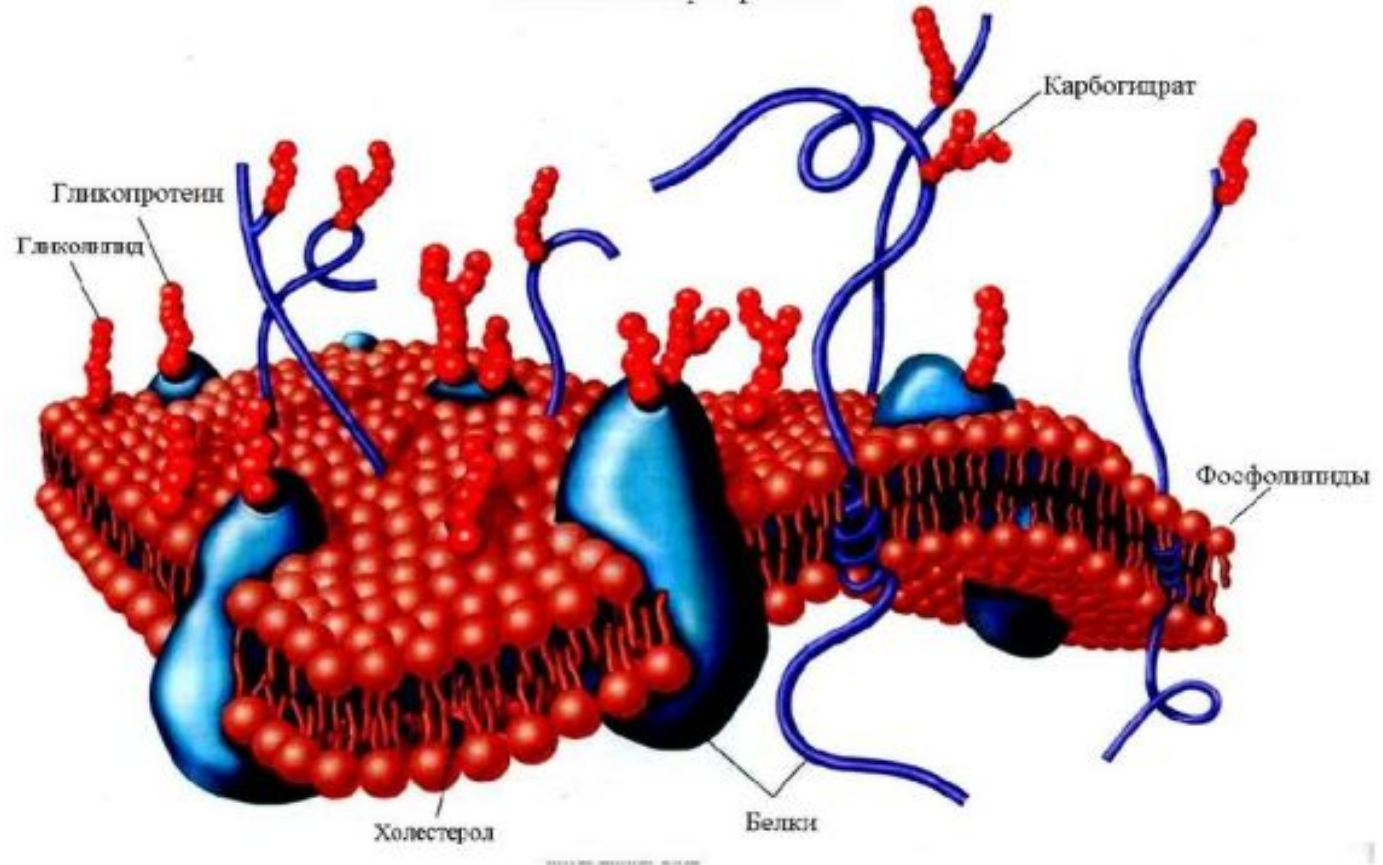
В адсорбционном слое молекулы ПАВ располагаются упорядоченно в соответствии с правилом Ребиндера:

На границе раздела полярные группы молекул ПАВ ориентируются в сторону более полярной фазы, а углеводородный радикал – в сторону менее полярной фазы.

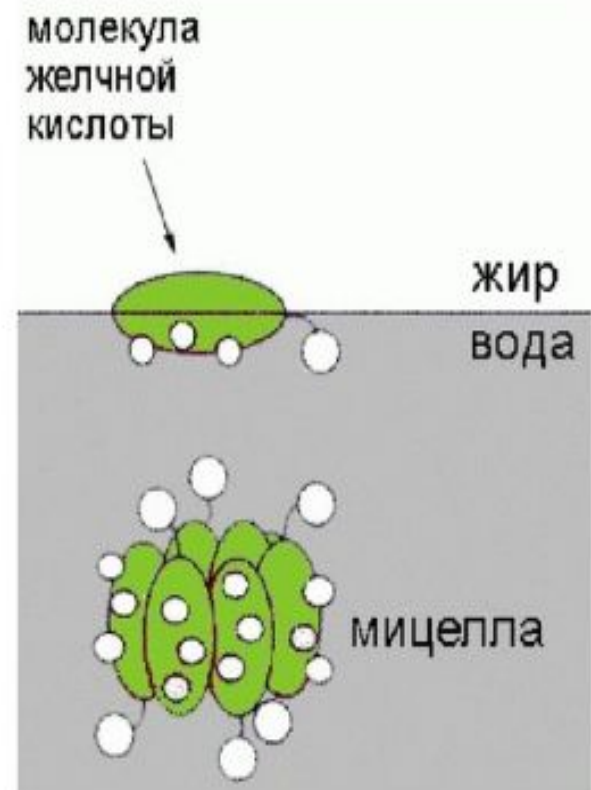


Это свойство молекул ПАВ широко распространено в природе, по этому принципу устроены клеточные мембраны.

Внеклеточное пространство



Например, на процессы усвоения жиров в организме влияют соли желчных кислот, которые, обладая очень низким поверхностным натяжением, являются прекрасными эмульгаторами жиров (жиры в виде эмульсий лучше усваиваются).



ПАВ широко используются в фармации в качестве основы для приготовления мазей, свечей, эмульсий, а также солюбилизаторов.

Солюбилизация – растворение органических веществ в углеводородной части ПАВ.

Это позволяет перевести в водный раствор жирорастворимые вещества.



Поверхностно-инактивные вещества (ПИВ) обладают высоким поверхностным натяжением ($\frac{d\sigma}{dc} > 0$). Следовательно, $\Gamma < 0$. ПИВ вызывают отрицательную адсорбцию.

Эти вещества распространяются по всему объему сорбента, а не на его поверхности.

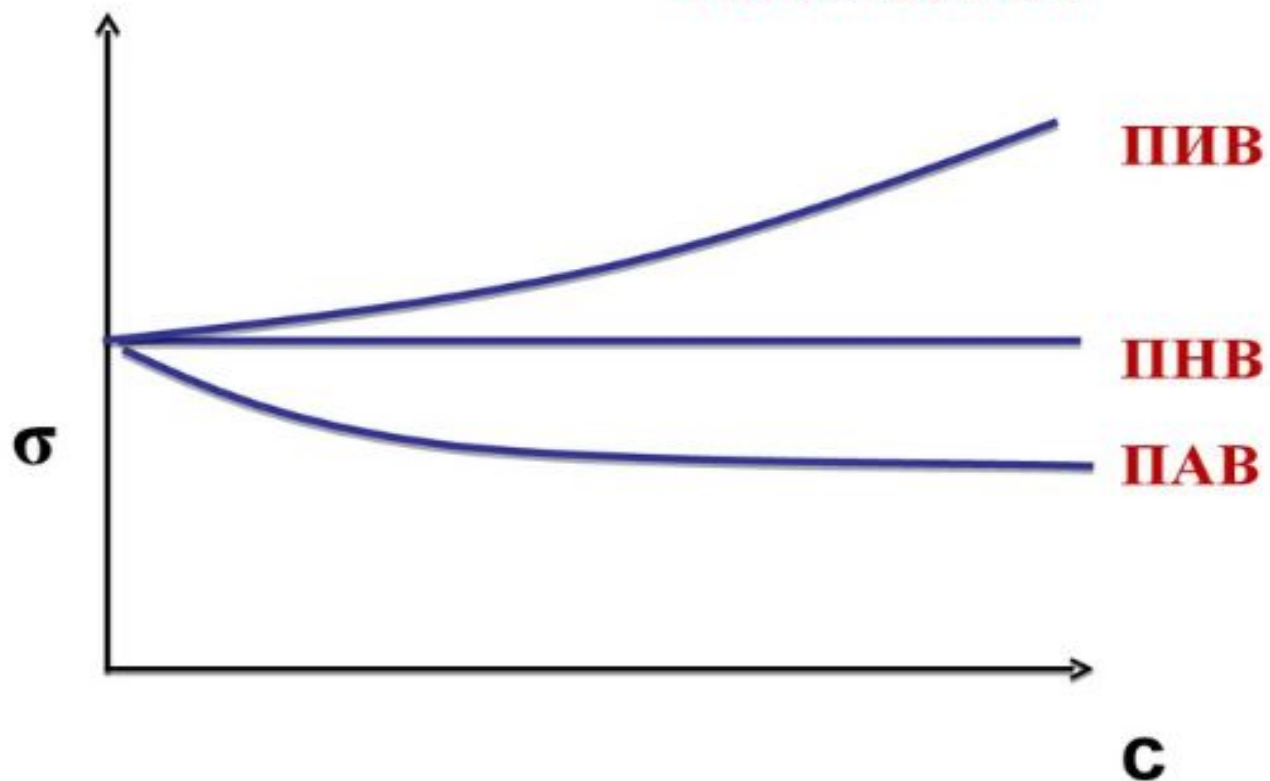
К поверхностно-инактивным веществам относятся все неорганические электролиты (кислоты, щелочи, соли) и некоторые органические вещества (муравьиная кислота).

Поверхностно-неактивные вещества (ПНВ):
не изменяют поверхностное натяжение
растворителя.

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

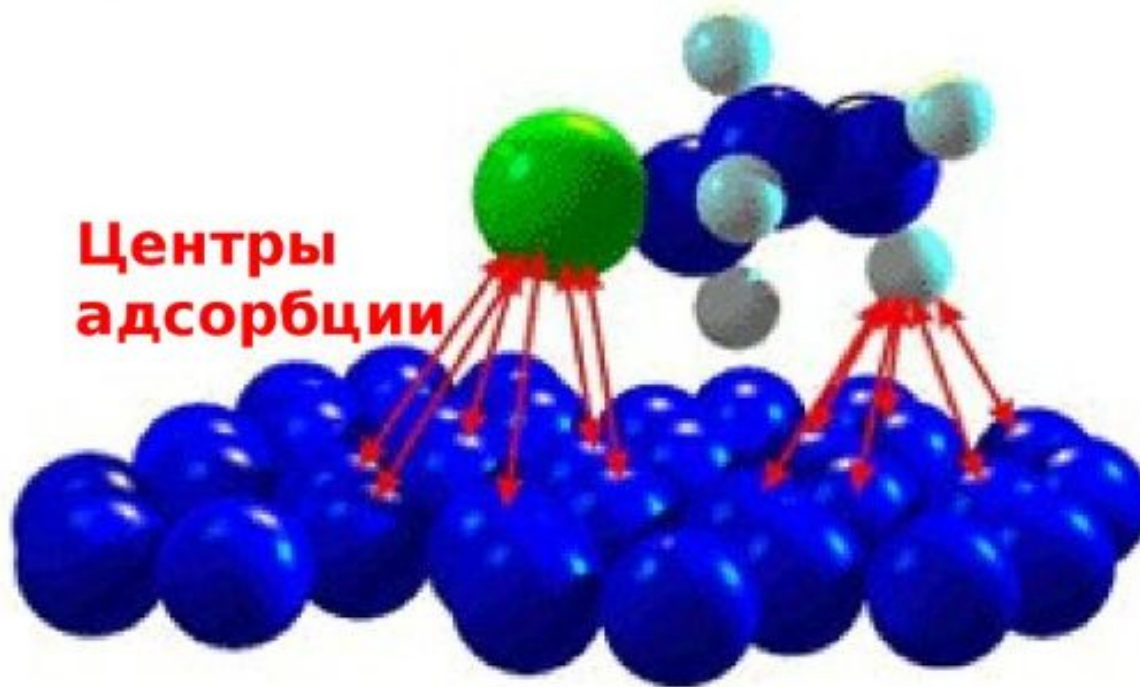
ПНВ: сахароза.

Изотерма поверхностного натяжения



Адсорбция на твердых адсорбентах

Адсорбция на твердых адсорбентах встречается в системах: т – г, т – ж.



Величина адсорбции для твердых сорбентов рассчитывается по формуле:

$$a = (C_0 - C) V / m, \text{ где}$$

a – величина адсорбции [ммоль кг⁻¹];

C_0 – начальная концентрация адсорбата [ммоль дм⁻³];

C – равновесная концентрация адсорбата [ммоль дм⁻³];

V – объем раствора адсорбата [дм³];

m – масса сорбента [кг].

Величина адсорбции зависит от:

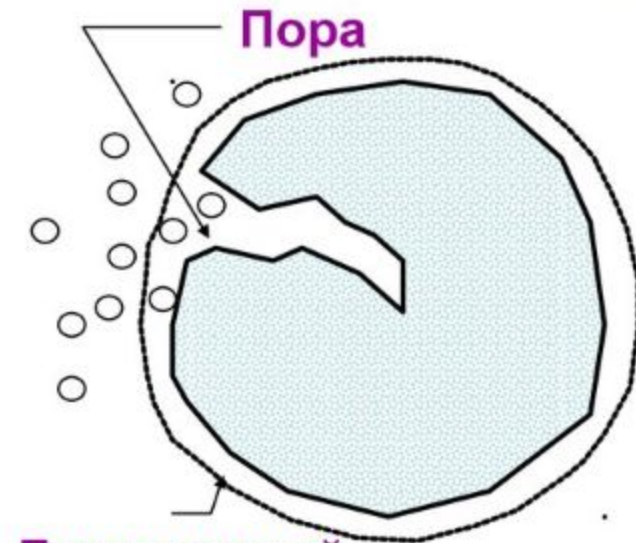
1. **Размера поверхности адсорбента** ($\uparrow S \uparrow \Gamma$).
2. **Температуры** ($\uparrow t \downarrow \Gamma$).
3. **Типа сорбента, его сродства к растворителю.**
4. **Заряда адсорбента и адсорбтива.**
5. **Концентрации адсорбтива.**

Твердые сорбенты делят на *гидрофильные* (глины, силикагели) и *гидрофобные* (угли, графит, тальк, парафин).

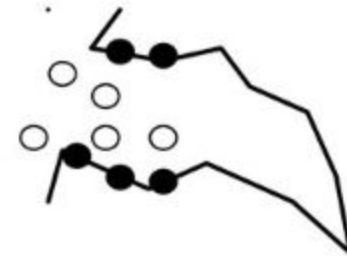
По принципу подобия на неполярных адсорбентах лучше адсорбируются неполярные вещества, на полярных – полярные.

Наибольшей сорбционной емкостью обладают сорбенты с большой поверхностью. Сорбенты с размерами пор от 2 до 200 нм (например, углеродные) используют для гемосорбции.

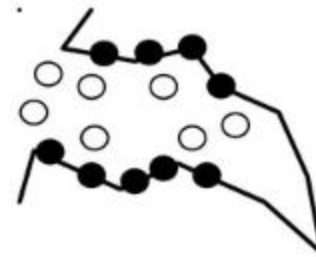
Адсорбционное равновесие на пористых адсорбентах



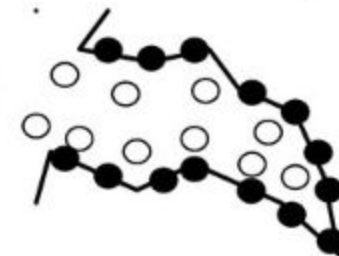
Начало



Позднее



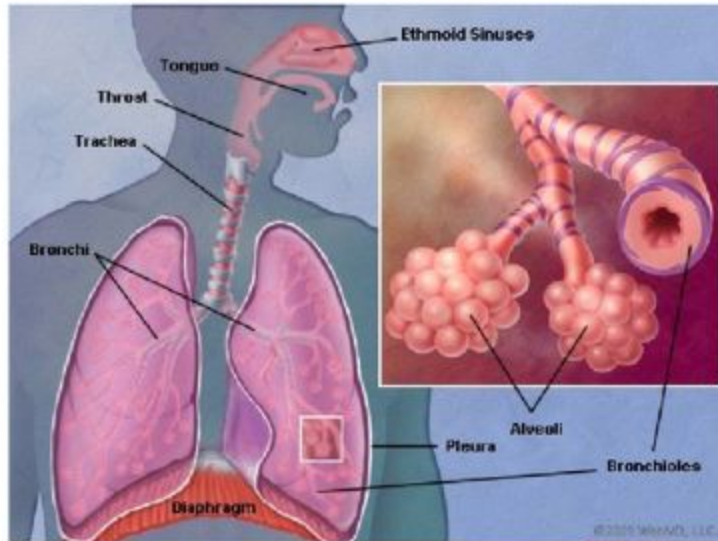
Равновесие



Медико-биологическое значение темы

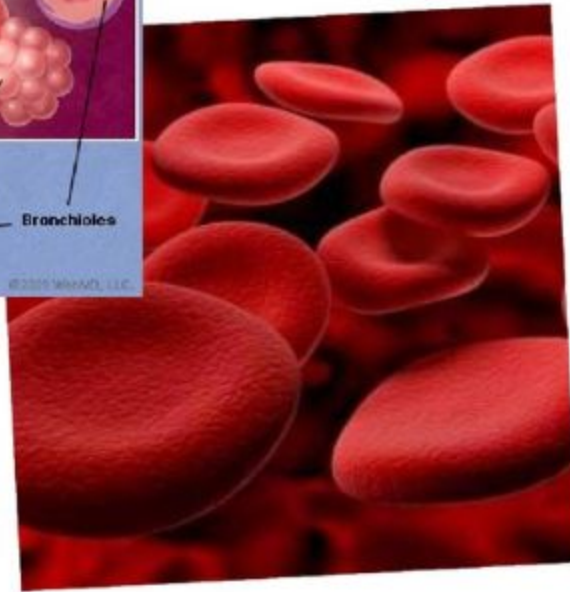
Усвоение
питательных и
лекарственных
веществ



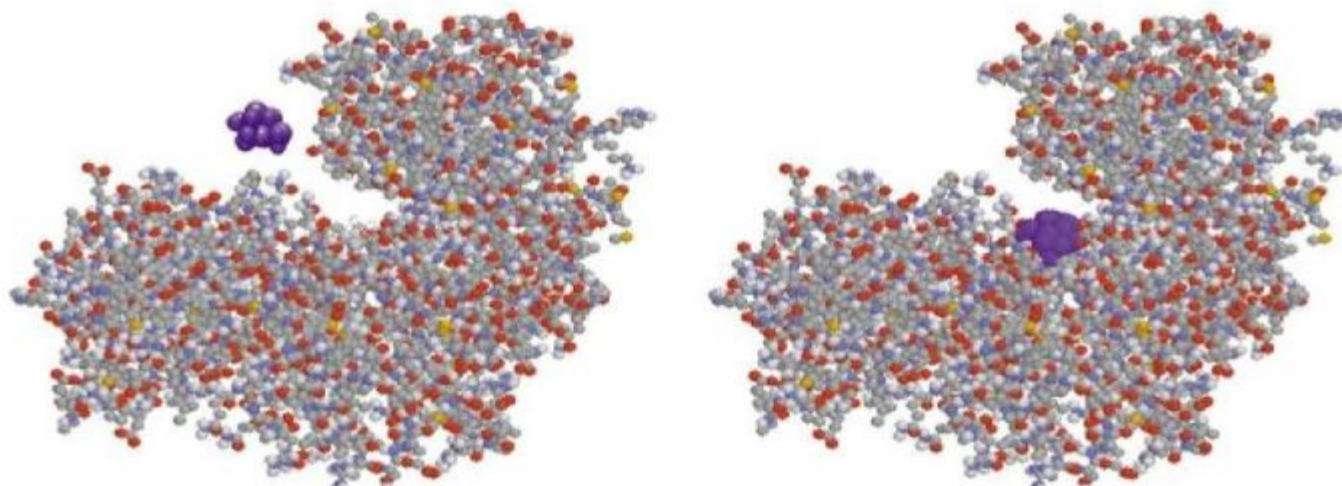


Абсорбция Газовый обмен в лёгких

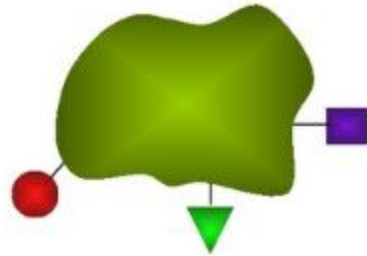
Перенос O_2 и CO_2
из лёгких к тканям



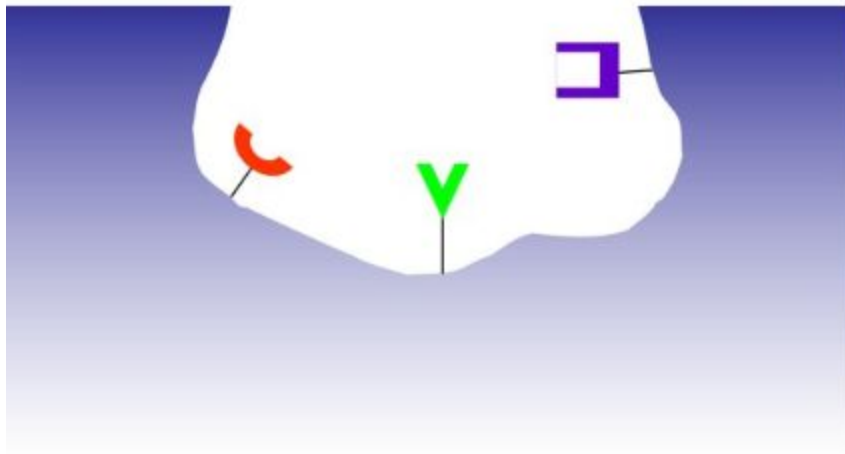
Адсорбция



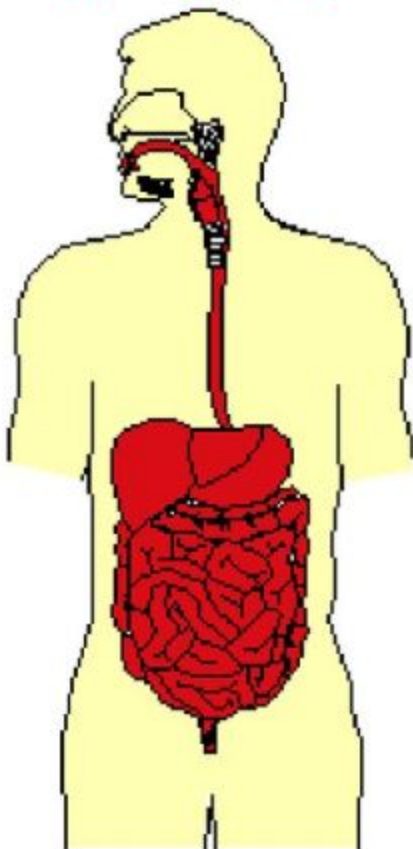
Ферментативный катализ



Субстрат адсорбируется на активных центрах фермента.



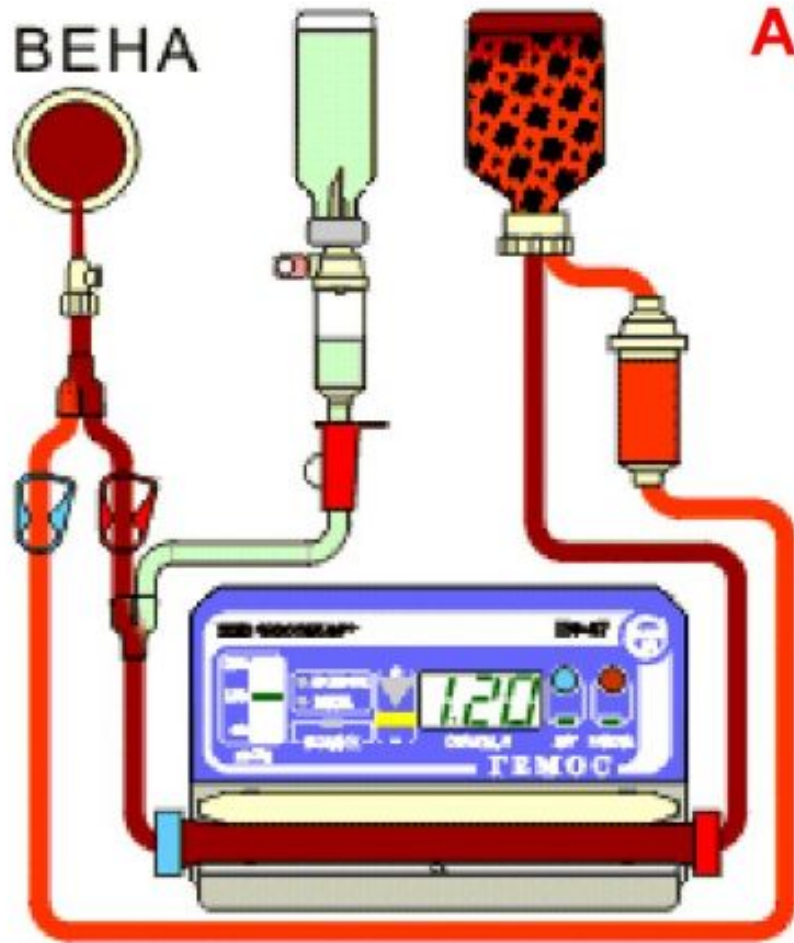
Адсорбция



Поглощение сорбентами
ядовитых веществ в
желудочно-кишечном тракте



ВЕНА



Адсорбция

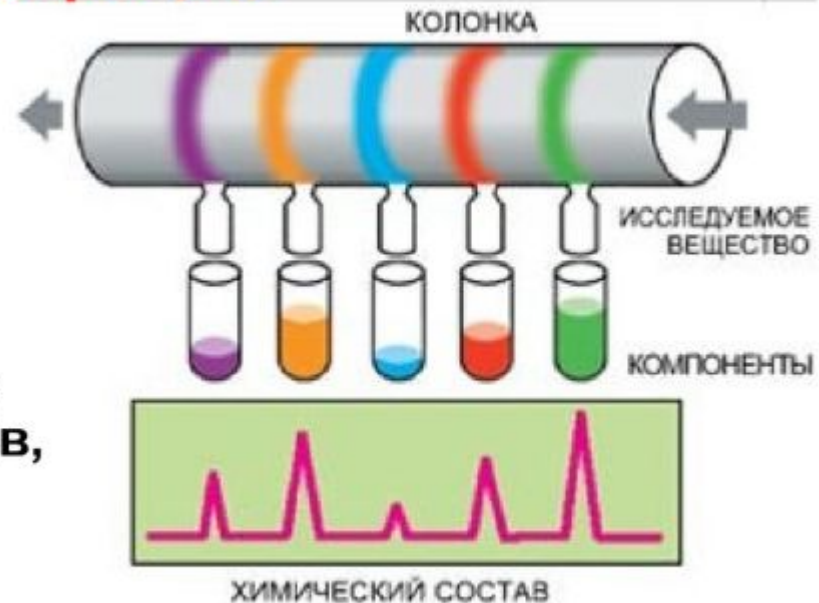
Детоксикация
организма:

- а) Гемосорбция
- б) Лимфосорбция



Адсорбция

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



Хроматография

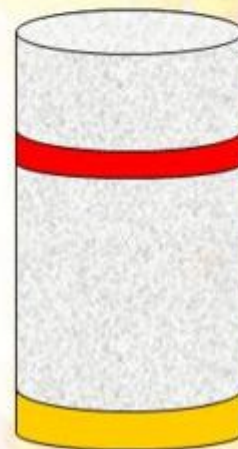
Хроматография - динамический метод анализа, основанный на многократно повторяющихся процессах сорбции и десорбции.

A + B



A

B



ВЭЖХ Милихром



Медико-биологическое значение темы



Большинство лекарственных форм являются дисперсными системами с большой поверхностью: порошки, таблетки, эмульсии, суспензии, мази.



Медико-биологическое значение темы

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



Медико-биологическое значение темы

Вопросы рациональной технологии, стабилизации, хранения, повышения эффективности терапевтического действия лекарств неразрывно связаны исследованиями поверхностных явлений.



Уравнение Фрейндлиха

$$\Gamma = x/m = K_{\Phi} \cdot C^n$$

x – количество вещества адсорбтива (моль)

m – масса адсорбента

C – равновесная концентрация, при которой
v адсорбции = v десорбции

K_{Φ} – константа Фрейндлиха, $K_{\Phi} = \Gamma$ при $C = 1$

n – эмпирическая константа, 0,1–0,6.

Уравнение Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{K+C}$$

$$\text{для газов: } \Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{P}{K+P}$$

C – концентрация

P – давление газа

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

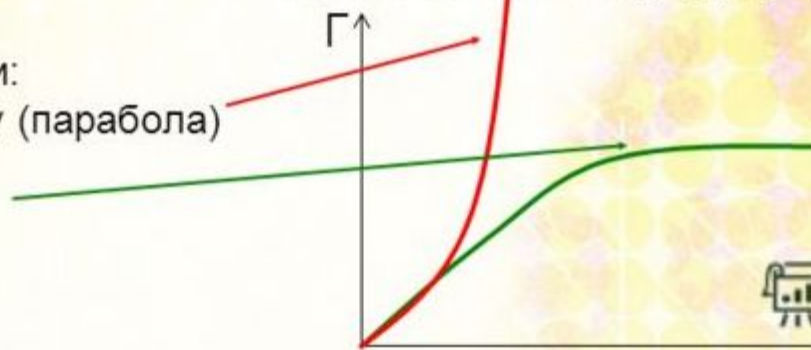
при $C \ll K$ $\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{K}$, линейная зависимость Γ от C

при $C > K$ $\Gamma = \Gamma_{\infty}$ дальнейшее увеличение концентрации не влияет на величину адсорбции.

Изотерма адсорбции:

а) по Фрейндлиху (парабола)

б) по Ленгмюру.



Правило Панета-Фаянса

Из раствора адсорбируются те ионы, которые входят в состав кристаллической решетки сорбента или образуют с ним малорастворимое соединение.

Определить знак заряда поверхности AgI(крист.) полученного по реакции
$$\text{AgNO}_3(\text{p}) + \text{KI}(\text{p}) = \text{AgI}(\text{крист.}) + \text{KNO}_3(\text{p})$$

а) $n\text{AgNO}_3 = n\text{KI}$: поверхность осадка не заряжена;

б) $n\text{AgNO}_3 > n\text{KI}$:

избыток AgNO₃ $\Leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$



в) $n\text{AgNO}_3 < n\text{KI}$:

избыток KI $\Leftrightarrow \text{K}^+ + \text{I}^-$

