

*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  $3500 \text{ м}^2$ ;

-- суммарная площадь поверхности 1 г белка  $6000 \text{ м}^2$ ;

-- суммарная величина поверхностей раздела в организме несколько десятков миллионов  $\text{м}^2$ .

**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  $\sigma$**



*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 ( $\sigma$ ) и площади поверхности ( $S$ ). Эта зависимость выражается уравнением:

$$G_s = \sigma S, \text{ где}$$

$G_s$  - [Дж (н м)],

$\sigma$  - [н м<sup>-1</sup>],

$S$  - [м<sup>2</sup>].



## Поверхностное натяжение

В свою очередь, величина поверхностного натяжения определяется изменением энергии Гиббса ( $\Delta G_s$ ), приходящейся на единицу поверхности ( $\Delta S$ ):

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

Поверхностное натяжение ( $\sigma$ ) равно работе, которую нужно совершить для создания единицы поверхности [Дж/м<sup>2</sup>].

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

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

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

<b>Вещество</b>	<b>Поверхностное натяжения, мДж/м<sup>2</sup></b>
<b>Вода</b>	<b>72,8</b>
<b>Ртуть</b>	<b>436</b>
<b>Этанол</b>	<b>22,3</b>
<b>Плазма</b>	<b>45,4</b>

## 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

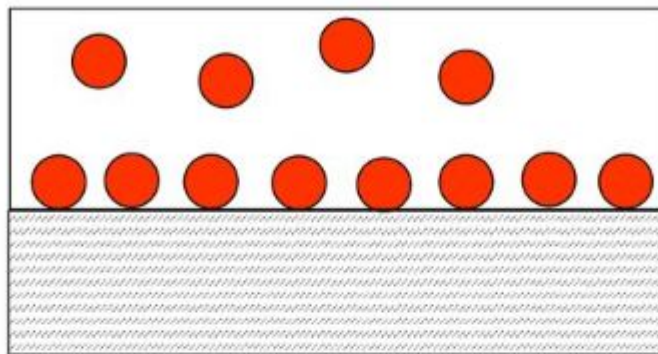


Абсорбция

## Адсорбция

ФАЗА I

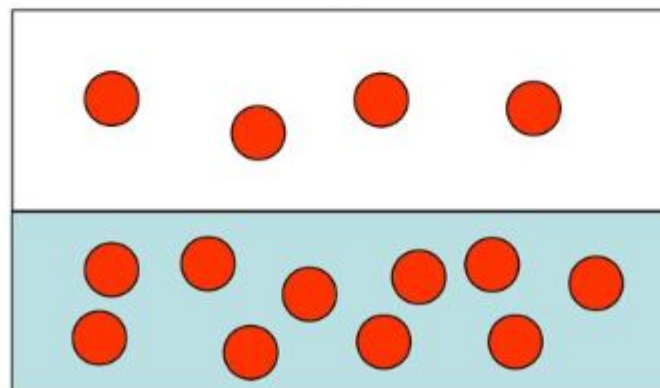
ФАЗА II



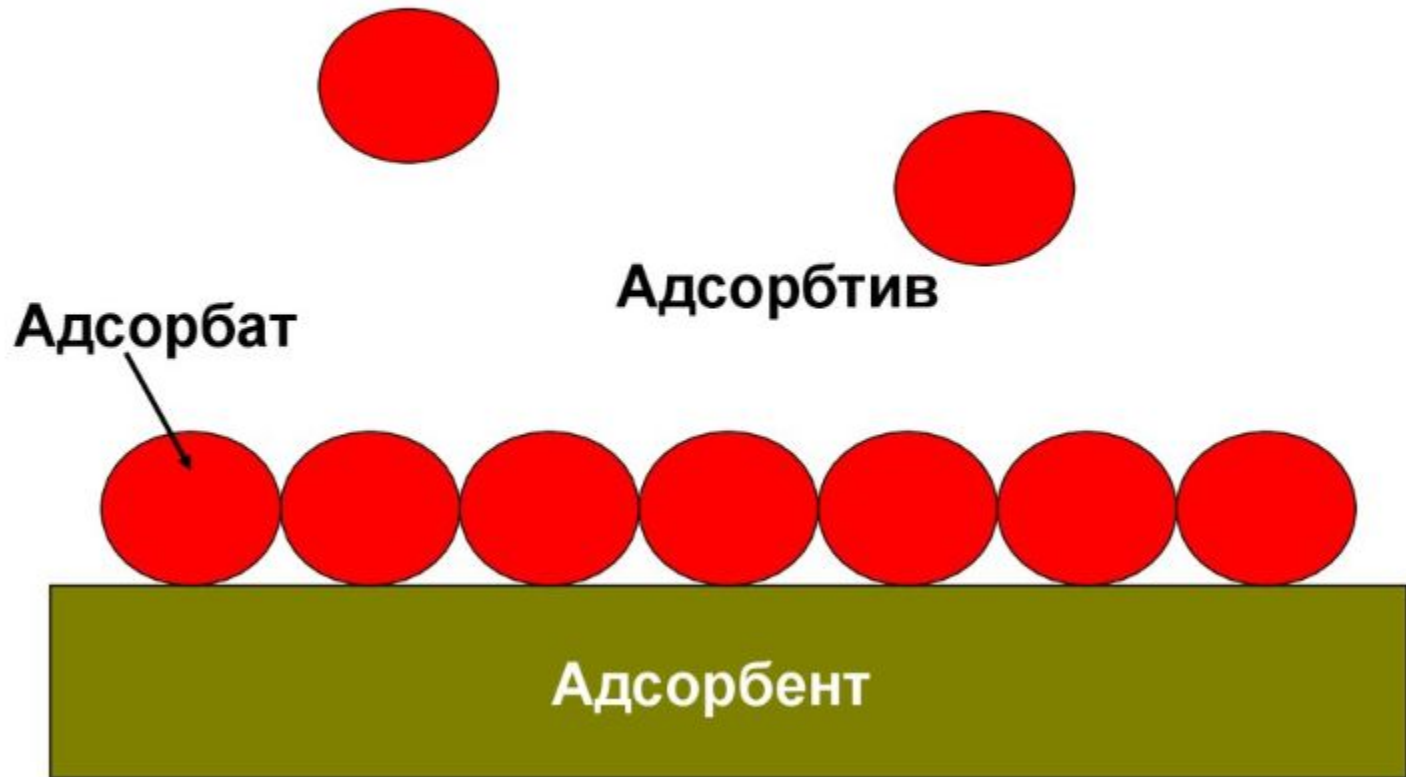
## Абсорбция

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<sup>-2</sup>];

$C_0$  – начальная концентрация адсорбата [ммоль дм<sup>-3</sup>];

$C$  – равновесная концентрация адсорбата [ммоль дм<sup>-3</sup>];

$V$  – объем жидкой фазы [дм<sup>3</sup>];

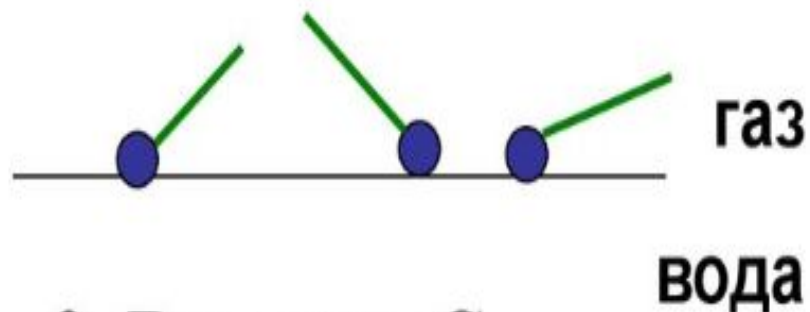
$S$  – площадь поверхности адсорбента [м<sup>2</sup>].

## Изотерма избыточной адсорбции Гиббса

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

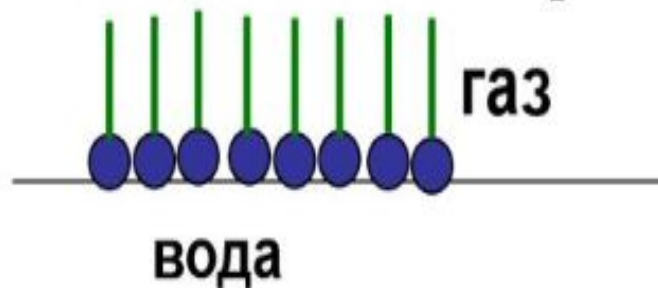


С увеличением концентрации адсорбируемого вещества величина адсорбции возрастает и достигает максимального значения при полном насыщении поверхности.

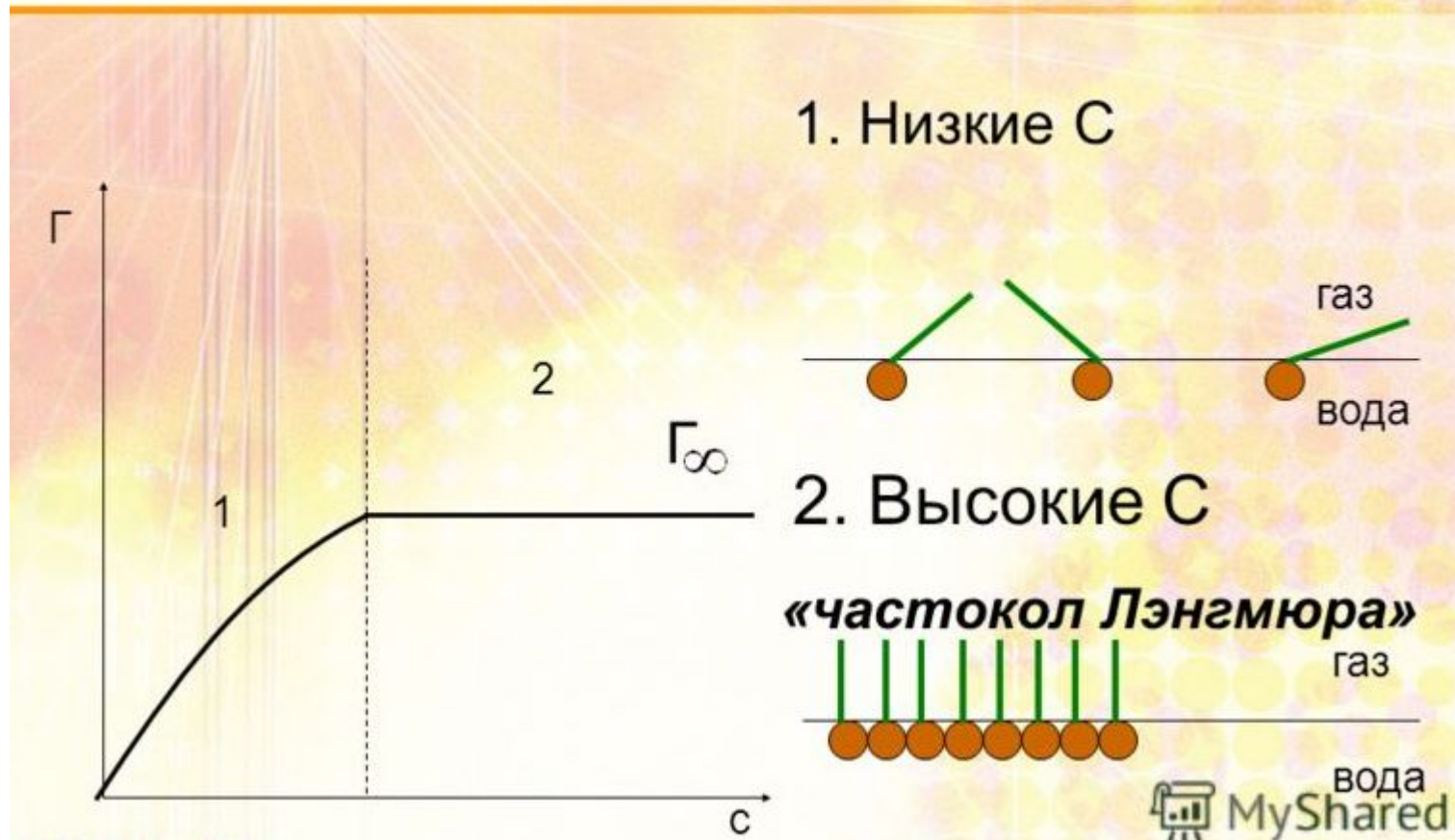


## 2. Высокие С

*«частокол Лэнгмюра»*



# Изотерма адсорбции Гиббса



## Уравнение Гиббса

Математически эта взаимосвязь характеризуется уравнением Гиббса:

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

$\Gamma$  - количество адсорбированного вещества  
[ммоль/м<sup>2</sup>],

$C$  – равновесная концентрация адсорбата [ммоль/л],

$R$  - универсальная газовая постоянная,

$T$  – абсолютная температура.



## Уравнение Гиббса.

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

$\Gamma$  – адсорбция, моль/м<sup>2</sup>;

$C$  – равновесная концентрация растворенного вещества, моль/дм<sup>3</sup>;

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

$T$  – температура, К;

$\Delta\sigma$  - изменение поверхностного натяжения,  $\sigma_{\text{р-ра}} - \sigma_{\text{р-ля}}$ ,  
Дж/м<sup>2</sup>

$\Delta C$  – изменение концентрации,  $C_{\text{р-ра}} - C_{\text{р-ля}}$  моль/дм<sup>3</sup>.

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

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

$\Delta\sigma$  - изменение поверхностного натяжения,

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

$\Delta C$  – 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)

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

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



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

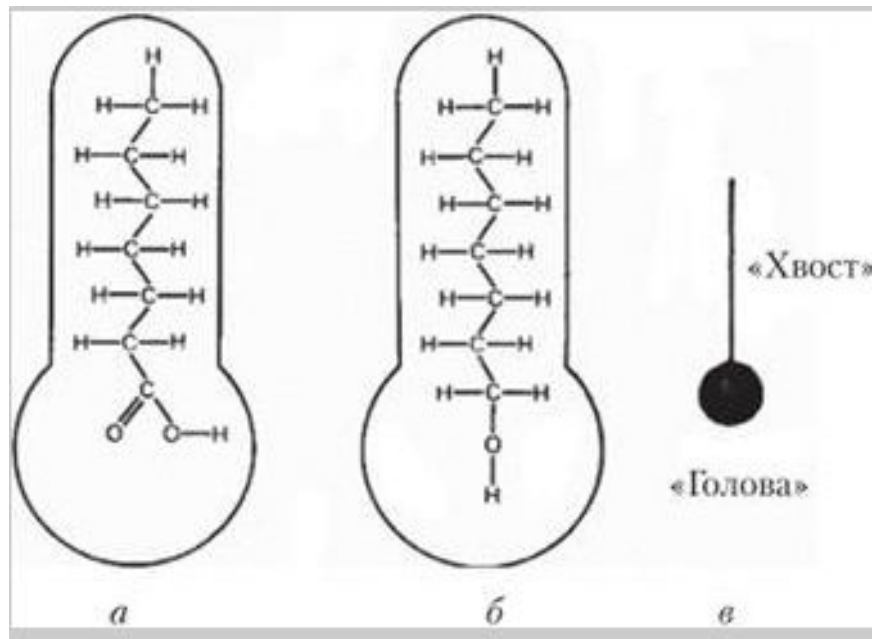
## Строение молекулы ПАВ:

Молекула ПАВ состоит из:

- неполярной гидрофобной углеводородной группы (“хвост”)
- полярной гидрофильной группы (“голова”):  
-ОН, -СООН, -С(О)-О, -NH<sub>2</sub>; -SO<sub>3</sub>H.



“хвост”    “голова”

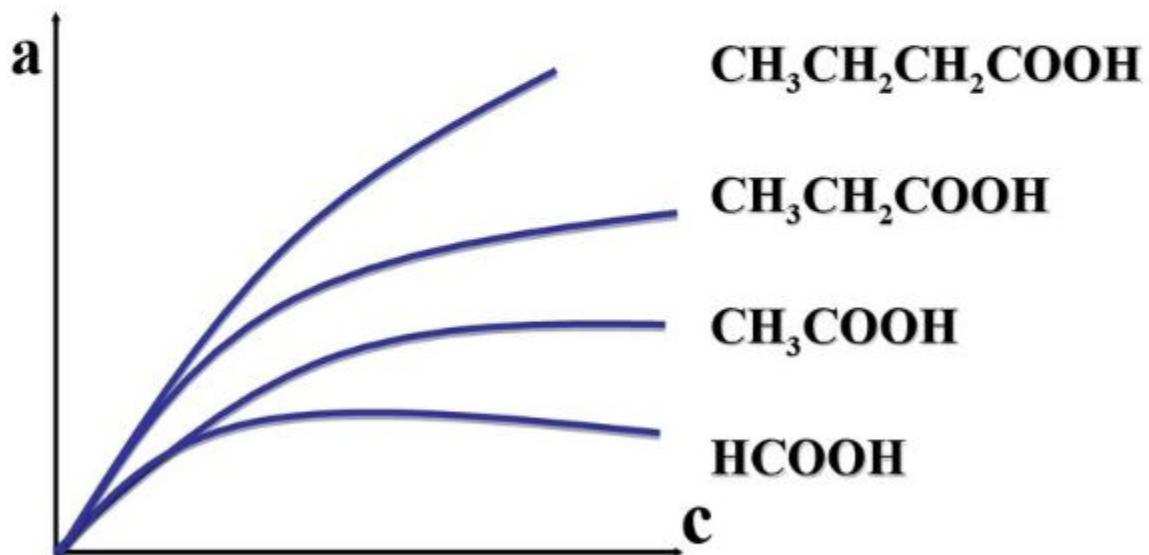


Модель молекулы поверхностно- активного вещества (ПАВ):

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

## Правило Траубе-Дюкло:

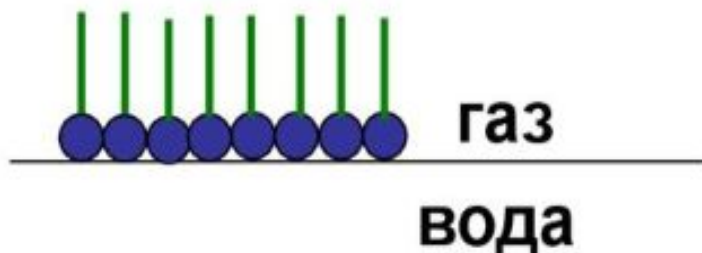
При удлинении цепи на группу  $-CH_2-$  в гомологическом ряду способность к адсорбции возрастает в 3,2 раза.



## Правило Ребиндера

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

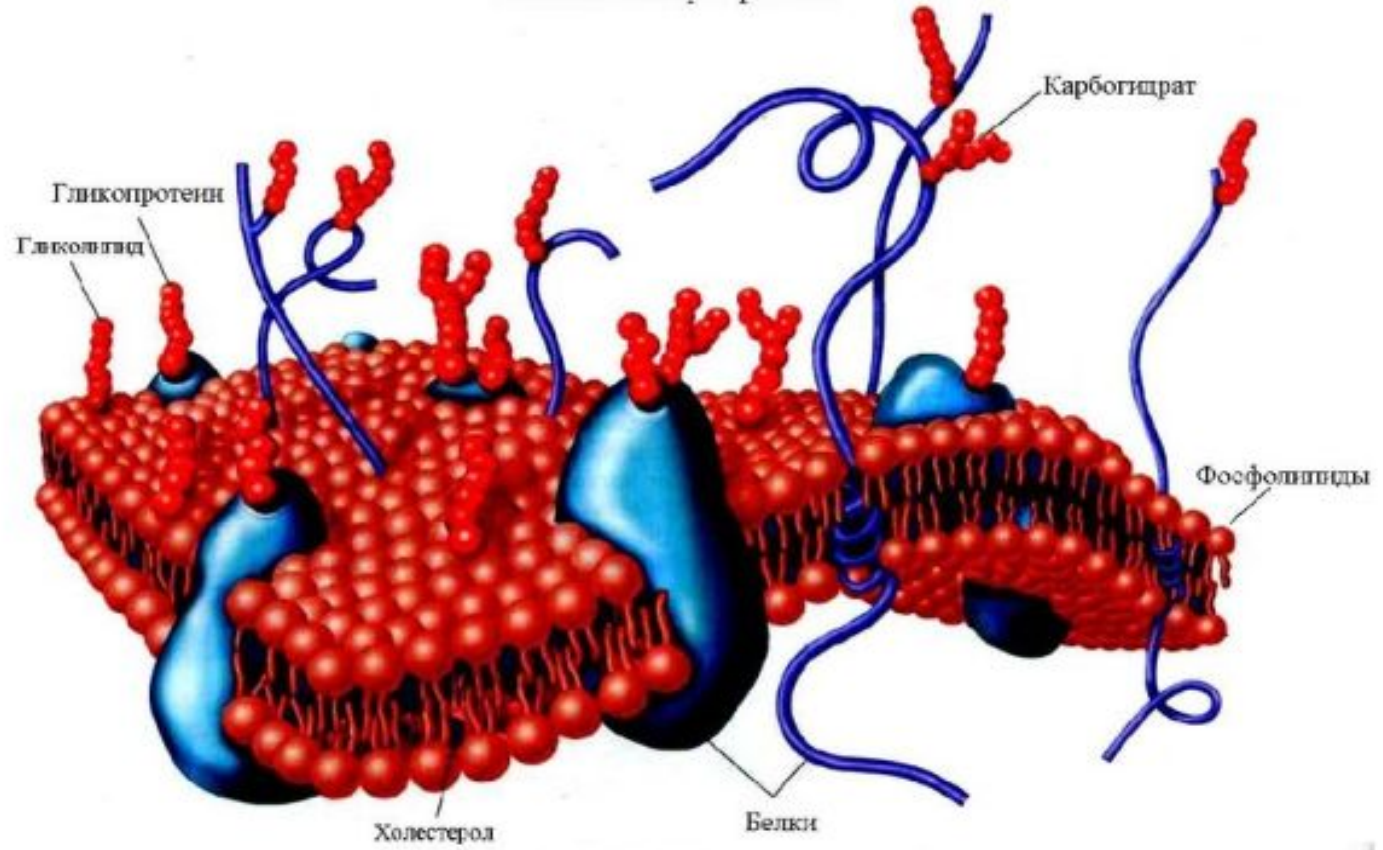
На границе раздела полярные группы молекул ПАВ ориентируются в сторону более полярной фазы, а углеводородный радикал – в сторону менее полярной фазы.



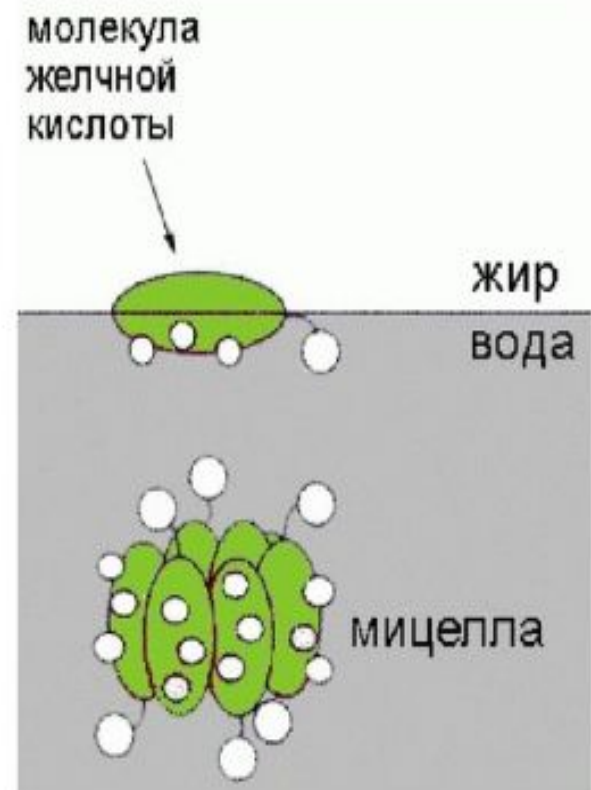


Это свойство молекул ПАВ широко распространено в природе, по этому принципу устроены клеточные мембраны.

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).



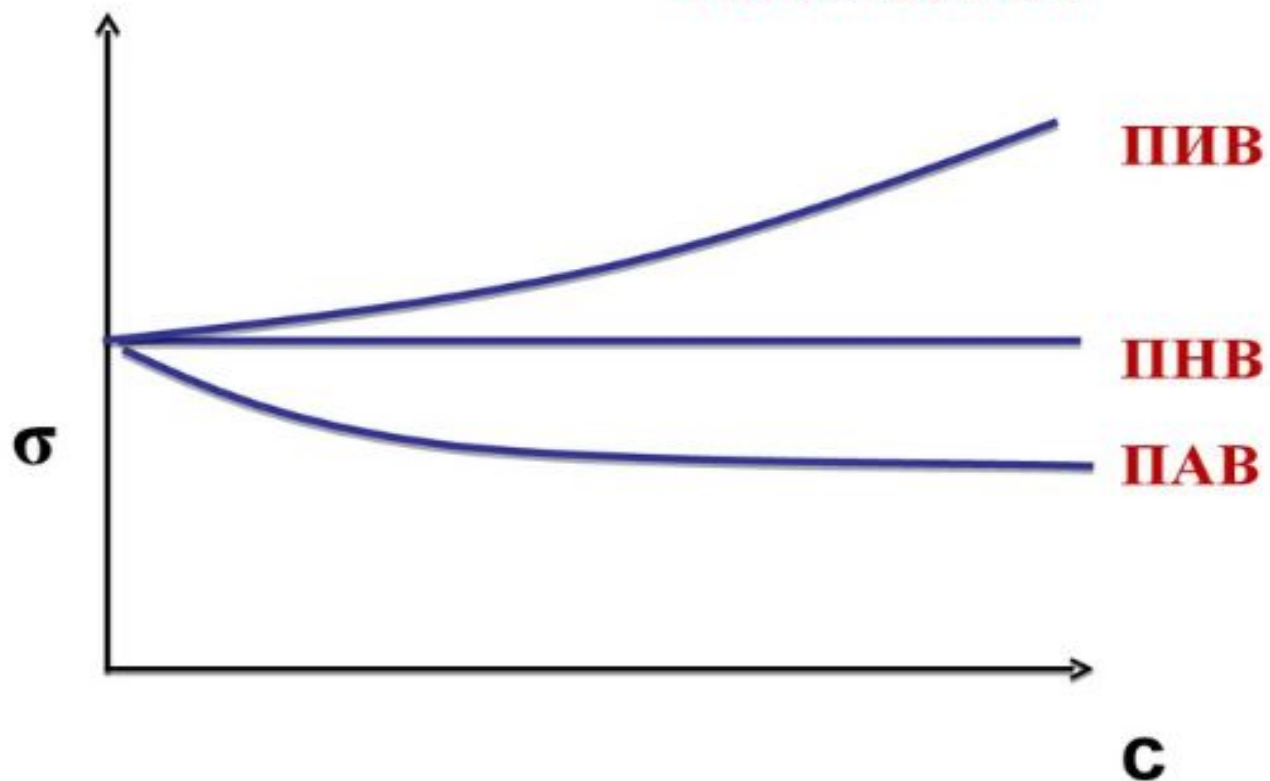
Поверхностно-неактивные вещества (ПНВ):  
не изменяют поверхностное натяжение  
растворителя.

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

**ПНВ: сахароза.**

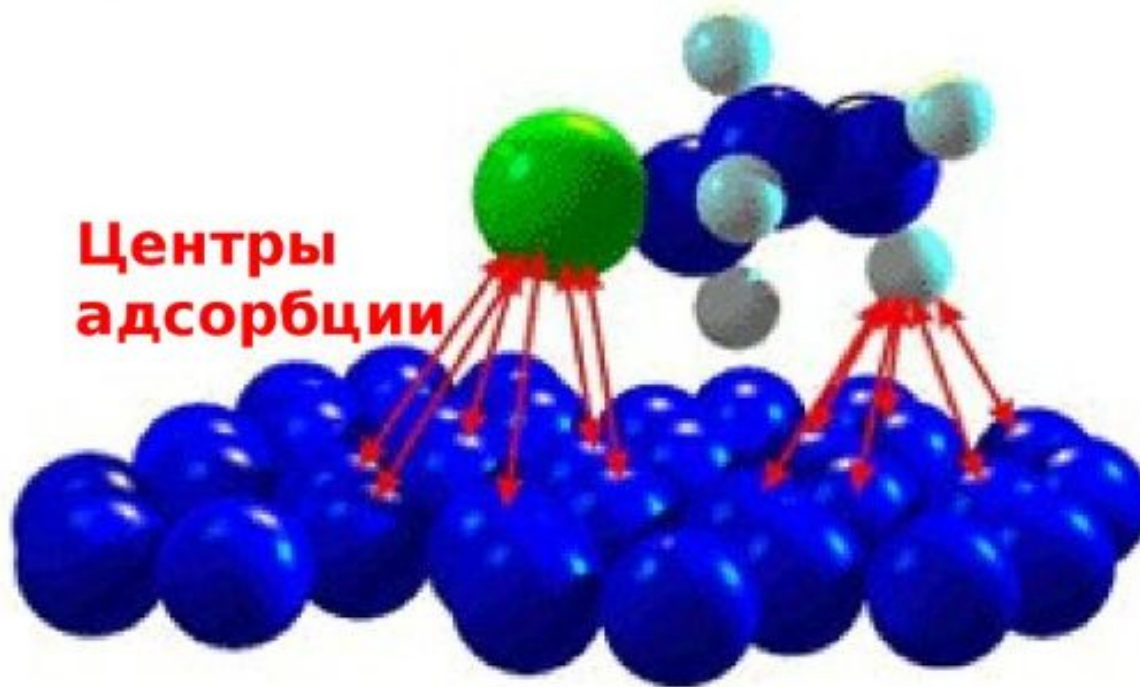


## Изотерма поверхностного натяжения



## *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<sup>-1</sup>];

$C_0$  – начальная концентрация адсорбата [ммоль дм<sup>-3</sup>];

$C$  – равновесная концентрация адсорбата [ммоль дм<sup>-3</sup>];

$V$  – объем раствора адсорбата [дм<sup>3</sup>];

$m$  – 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.**

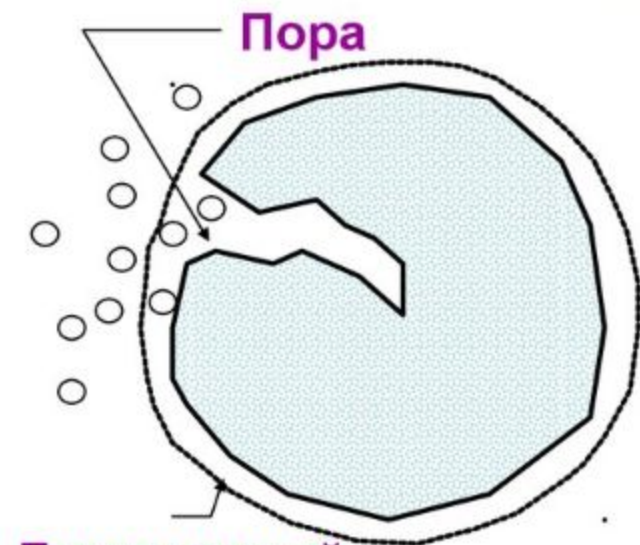
Твердые сорбенты делят на *гидрофильные* (глины, силикагели) и *гидрофобные* (угли, графит, тальк, парафин).

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

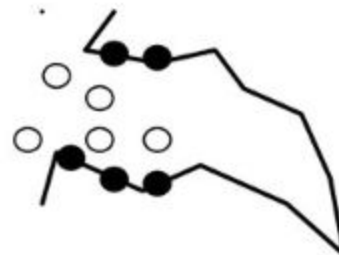
Наибольшей сорбционной емкостью обладают сорбенты с большой поверхностью. Сорбенты с размерами пор от 2 до 200 нм (например, углеродные) используют для гемосорбции.



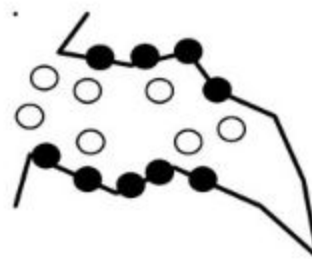
## Адсорбционное равновесие на пористых адсорбентах



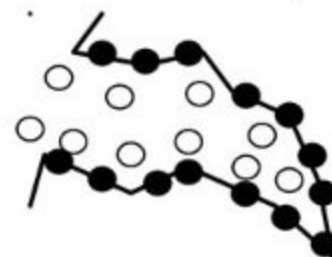
Начало



Позднее



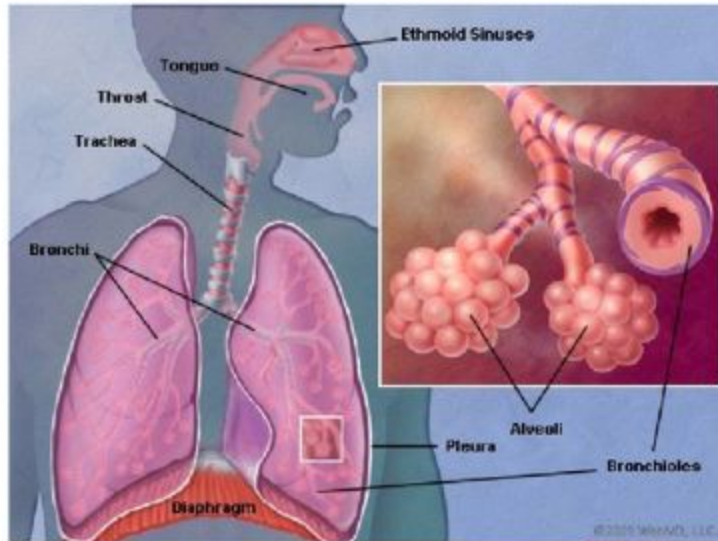
Равновесие



## Медико-биологическое значение темы

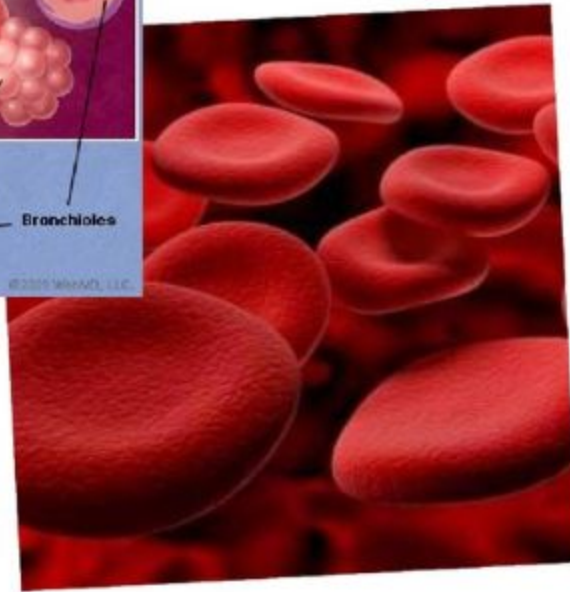
Усвоение  
питательных и  
лекарственных  
веществ



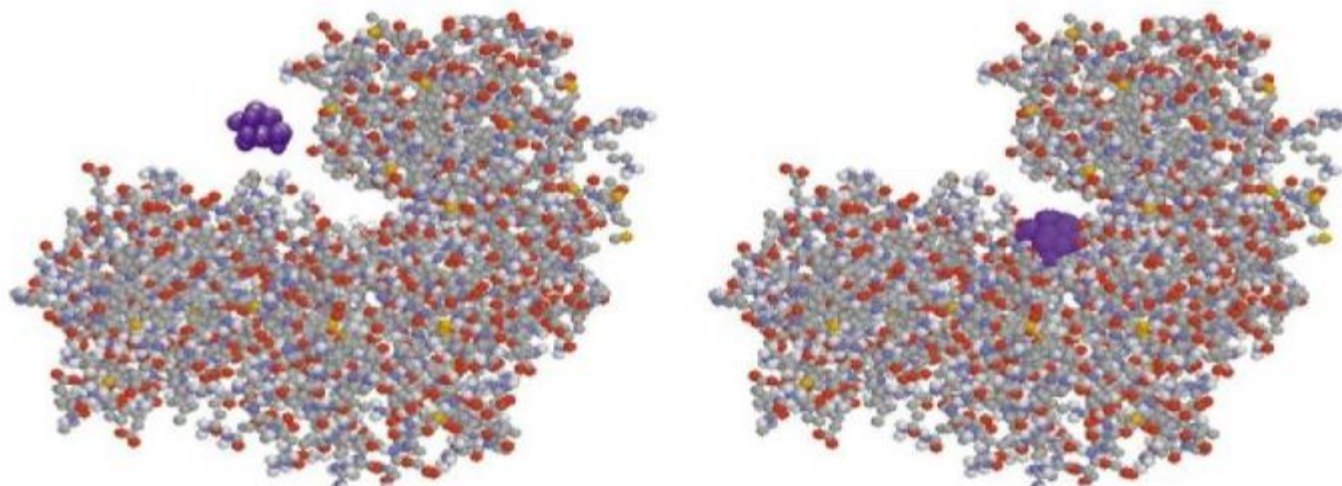


## Абсорбция Газовый обмен в лёгких

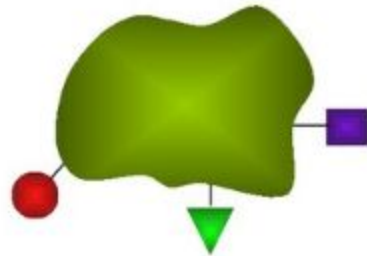
Перенос  $O_2$  и  $CO_2$   
из лёгких к тканям



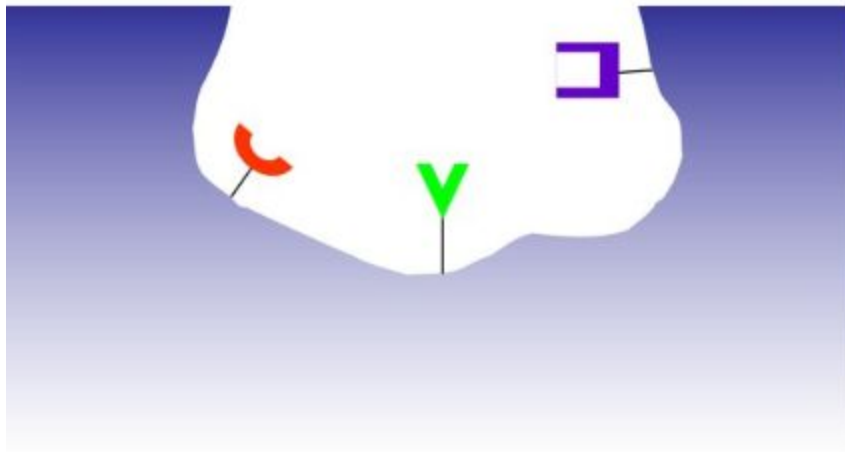
# Адсорбция



## Ферментативный катализ

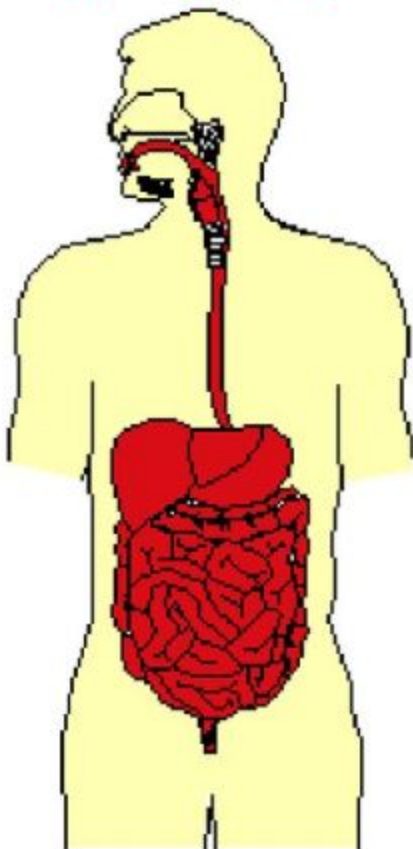


Субстрат  
адсорбируется на  
активных центрах  
фермента.





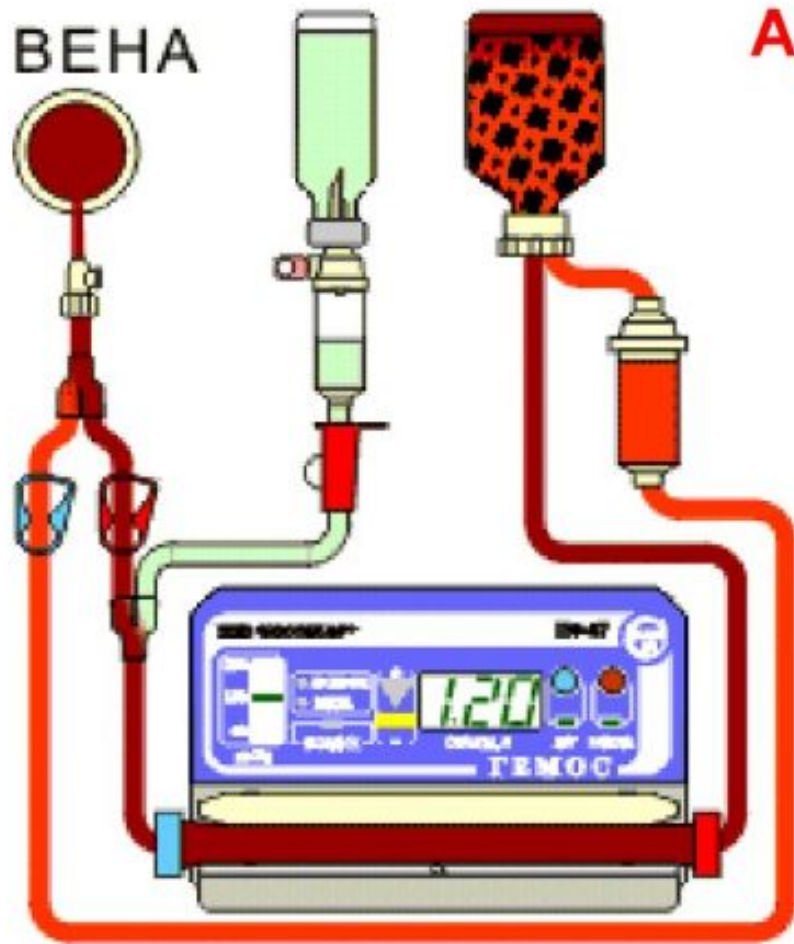
# Адсорбция



Поглощение сорбентами  
ядовитых веществ в  
желудочно-кишечном тракте



ВЕНА



## Адсорбция

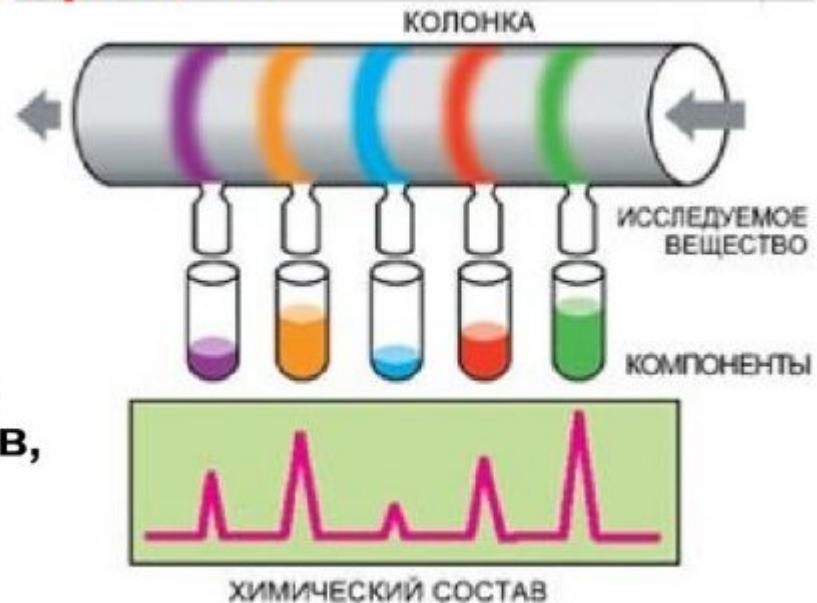
Детоксикация  
организма:

- а) Гемосорбция
- б) Лимфосорбция



# Адсорбция

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



# Хроматография

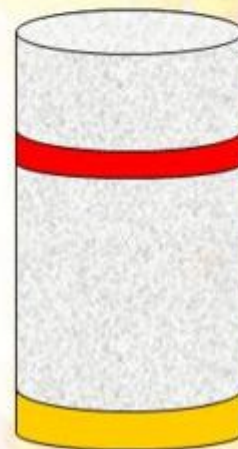
**Хроматография** - динамический метод анализа, основанный на многократно повторяющихся процессах сорбции и десорбции.

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

$K_{\Phi}$  – 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 =  $\frac{K_{\text{десорбции}}}{K_{\text{адсорбции}}}$

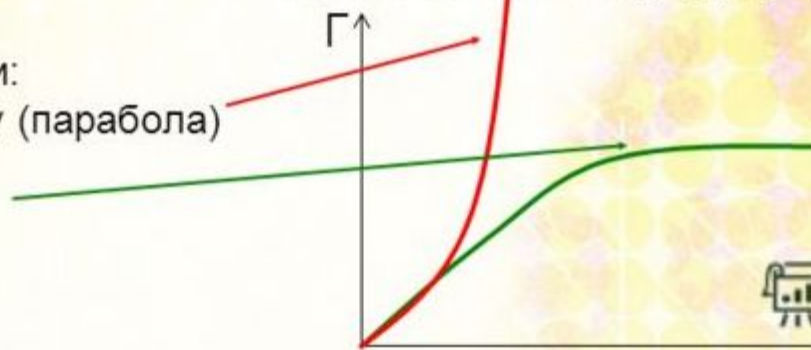
при  $C \ll K$   $\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{K}$ , линейная зависимость  $\Gamma$  от C

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 AgNO<sub>3</sub>*  $\Leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$



в)  $n\text{AgNO}_3 < n\text{KI}$  :

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

