

Адсорбционные равновесия и процессы на подвижных и неподвижных границах раздела фаз. Факторы, влияющие на адсорбционную способность

Химия

для специальности 31.05.01 Лечебное дело

Институт фундаментальных основ и информационных технологий в
медицине

Автор: кандидат химических наук, доцент

Иванова Надежда Семёновна



План лекции

1. Адсорбция. Основные понятия адсорбции.
2. Причина адсорбции. Свободная энергия поверхности (СЭП), ее связь с площадью поверхности и поверхностным натяжением адсорбента.
3. Поверхностно-активные (ПАВ) и поверхностно-инактивные (ПИАВ) вещества. Изотерма поверхностного натяжения.
4. Дифильные ПАВ. Правило Дюкло-Траубе. Строение клеточных мембран.
5. Адсорбционная способность адсорбента (Γ) и факторы, влияющие на Γ .
6. Хроматография

Адсорбция – ...

... самопроизвольное перераспределение молекул компонента между объёмом фазы и поверхностью раздела.

Положительная – сопровождается накоплением компонента на поверхности.

Отрицательная – сопровождается накоплением компонента в глубине фазы.



Основные понятия

Адсорбенты – вещества, на поверхности которых идут адсорбционные процессы. Бывают жидкие и твёрдые.

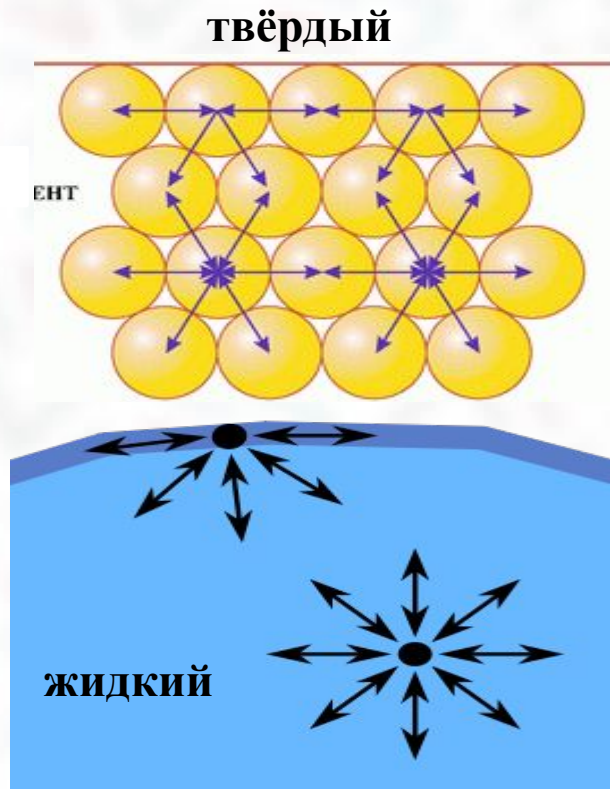
Адсорбтивы – вещества, которые накапливаются на поверхности адсорбента. Находятся в жидком или газообразном состоянии.

Основные понятия

Адсорбционная *система с подвижной поверхностью* раздела фаз реализуется в случае жидкого адсорбента.

Адсорбционная *система с неподвижной поверхностью* раздела фаз – в случае твёрдого адсорбента.

Причина адсорбции – ...



... энергетическая
неуравновешенность частиц
адсорбента в поверхностном
слое, что ведёт к
возникновению
поверхностной энергии
(СЭП, G_s).

СЭП – ...

... термодинамическая функция, характеризующая энергию межмолекулярного взаимодействия частиц на поверхности раздела фаз с частицами каждой из контактирующих фаз.

$$G_s = \sigma \cdot S,$$

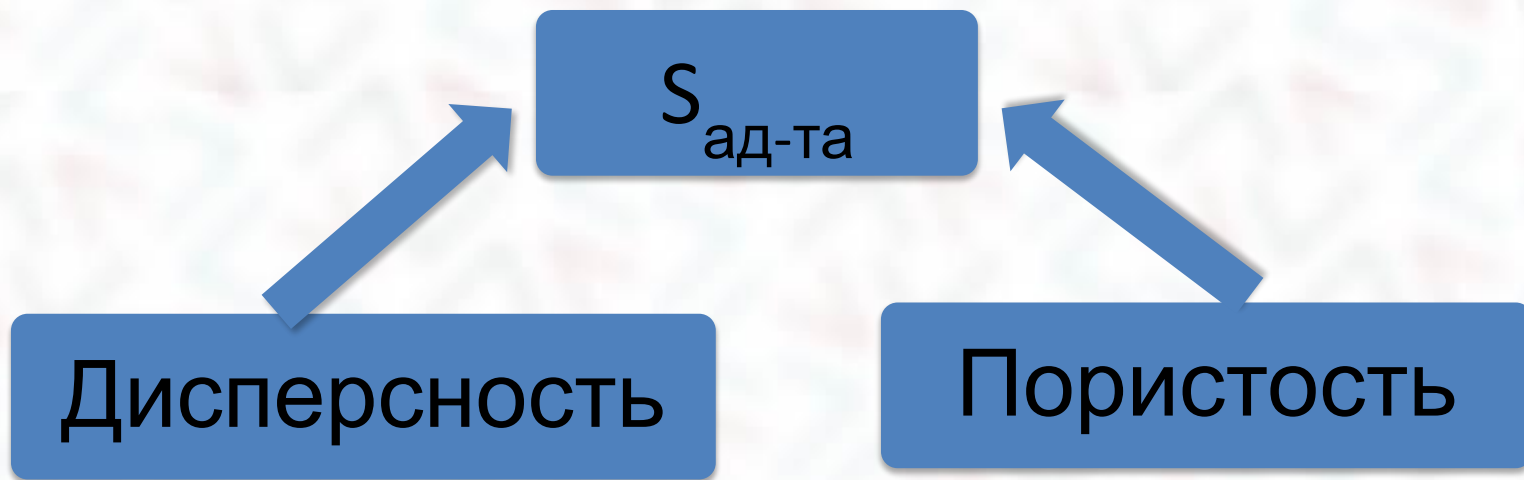
где S – площадь поверхности адсорбента,

σ – поверхностное натяжение.



Факторы, влияющие на S

S – главная характеристика твёрдого адсорбента.



Классификация адсорбентов по пористости



1. Непористые:

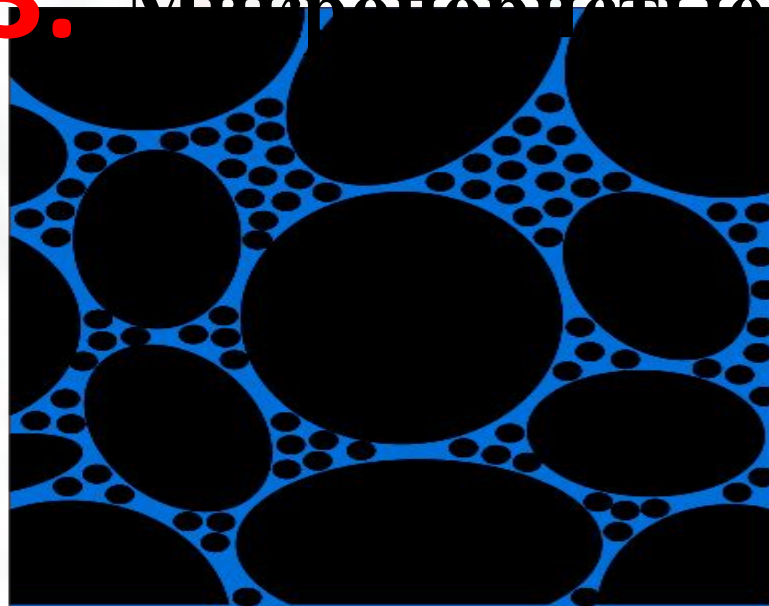
S , G_s и адсорбционная
способность малы.

Классификация адсорбентов по пористости

2. Макропористые



3. Микропористые



Поверхностное натяжение –

•••

- ... свободная энергия, которой обладает 1см^2 поверхностного слоя.
- ... работа, необходимая для создания 1см^2 поверхностного слоя [Дж/м²].

σ – главная характеристика жидкого адсорбента.

Классификация веществ по величине поверхностного натяжения

á Поверхностно-активные вещества (ПАВ, Surfactants) – адсорбтив с меньшим, чем у адсорбента σ . Накапливаясь на поверхности адсорбента, **понижает G_s** и обладает положительной адсорбцией.

Классификация веществ по величине поверхностного

а **Поверхностно-инактивные вещества** (ПИАВ) –

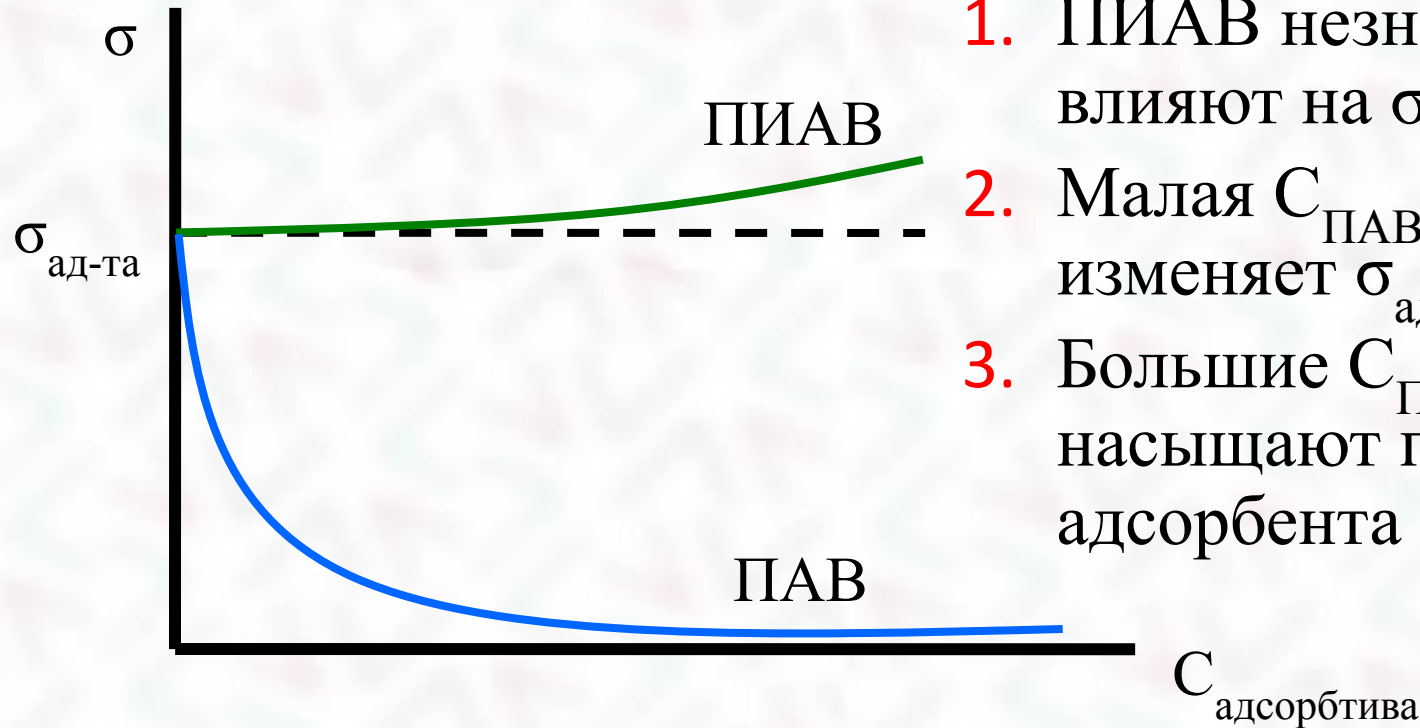
адсорбтив с большим, чем у адсорбента σ .

Накапливаясь на поверхности адсорбента,

повышает G_s , поэтому вытесняется вглубь

адсорбента, обладает отрицательной адсорбцией.

Изотерма поверхностного натяжения

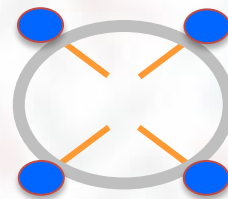
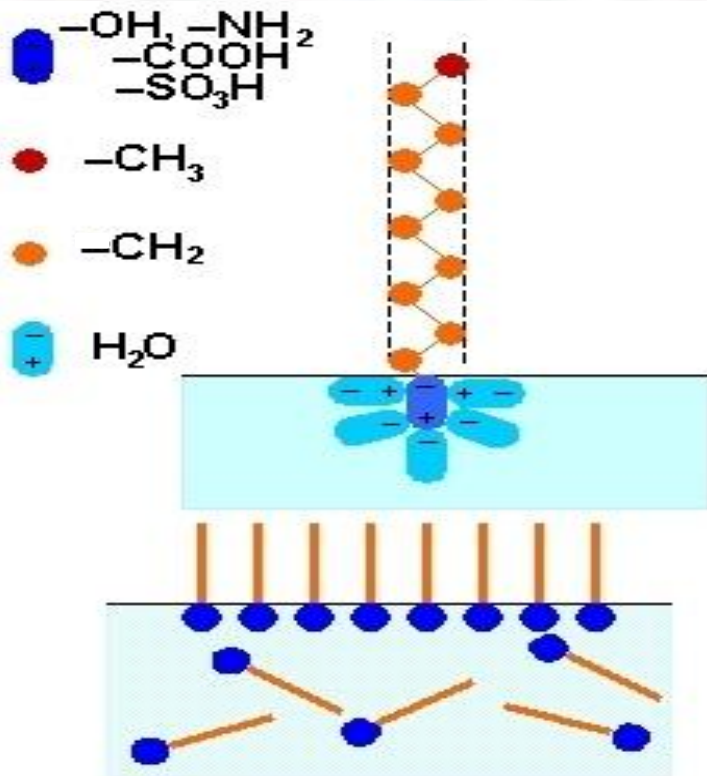


1. ПИАВ незначительно влияют на $\sigma_{\text{ад-та}}$.
2. Малая $C_{\text{ПАВ}}$ значительно изменяет $\sigma_{\text{ад-та}}$.
3. Большие $C_{\text{ПАВ}}$ насыщают поверхность адсорбента полностью.

Правило Дюкло-Траубе – ...

... поверхностная активность ($q = -\Delta\sigma/\Delta C$) в гомологическом ряду нормальных жирных кислот, спиртов и аминов возрастает с удлинением углеводородной цепи, в среднем, в 3,2 раза на каждую CH_2 -группу.

Строение дифильных ПАВ



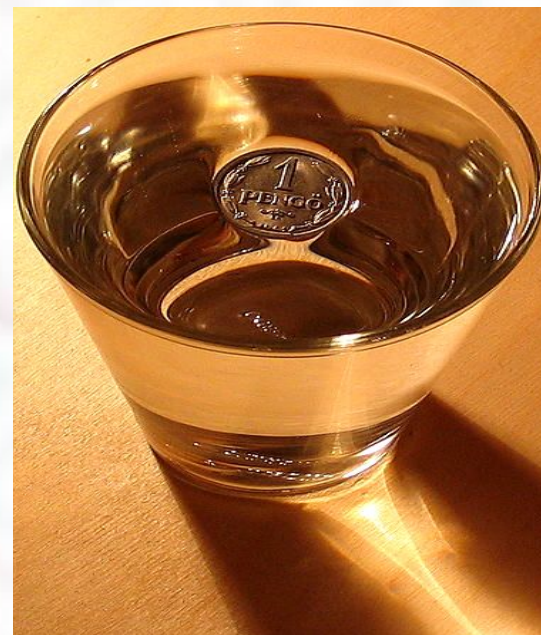
Роль ПАВ в развитии атероэмболии: пузырьки газа плохо деформируются и закупоривают кровеносные сосуды.

Роль дифильных ПАВ

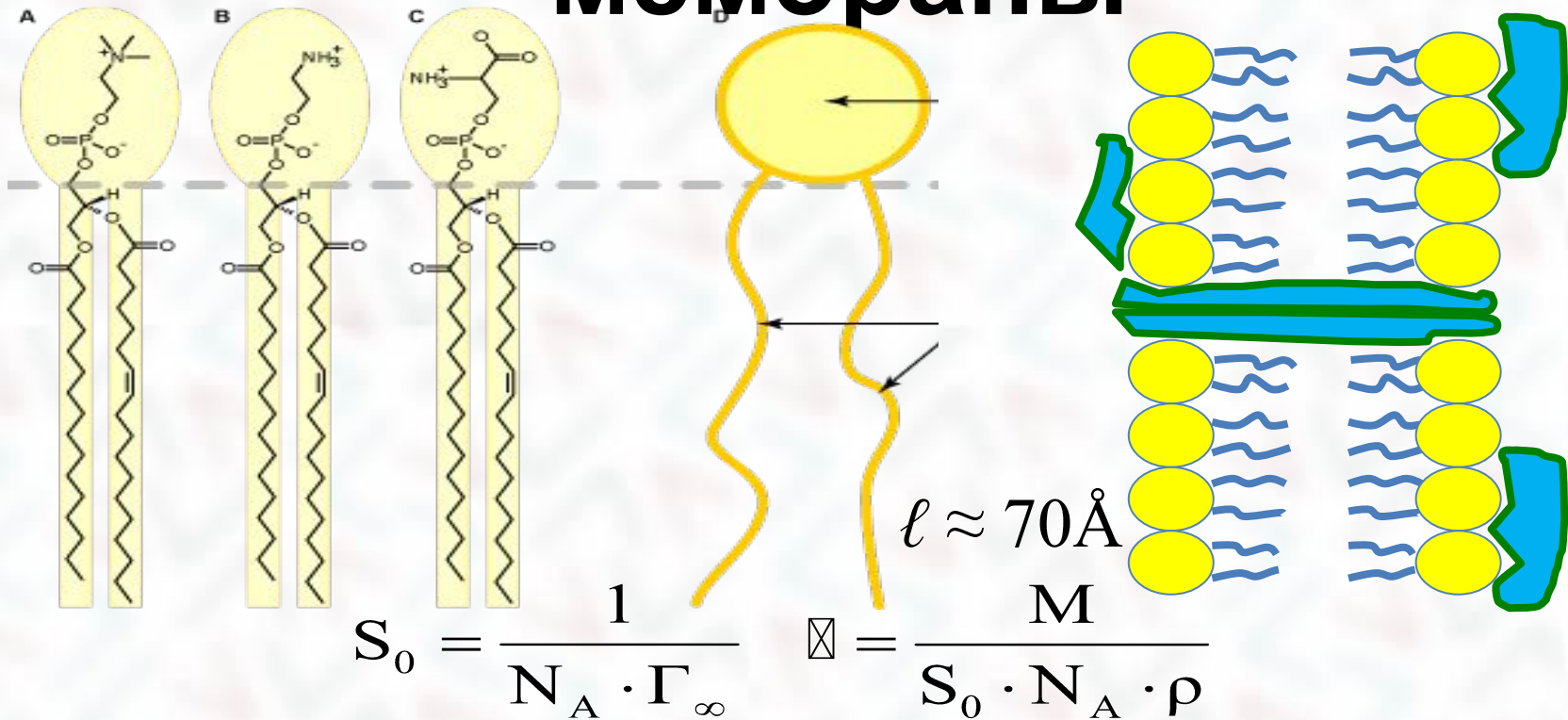


$$\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72,2 \text{ мДж/м}^2,$$

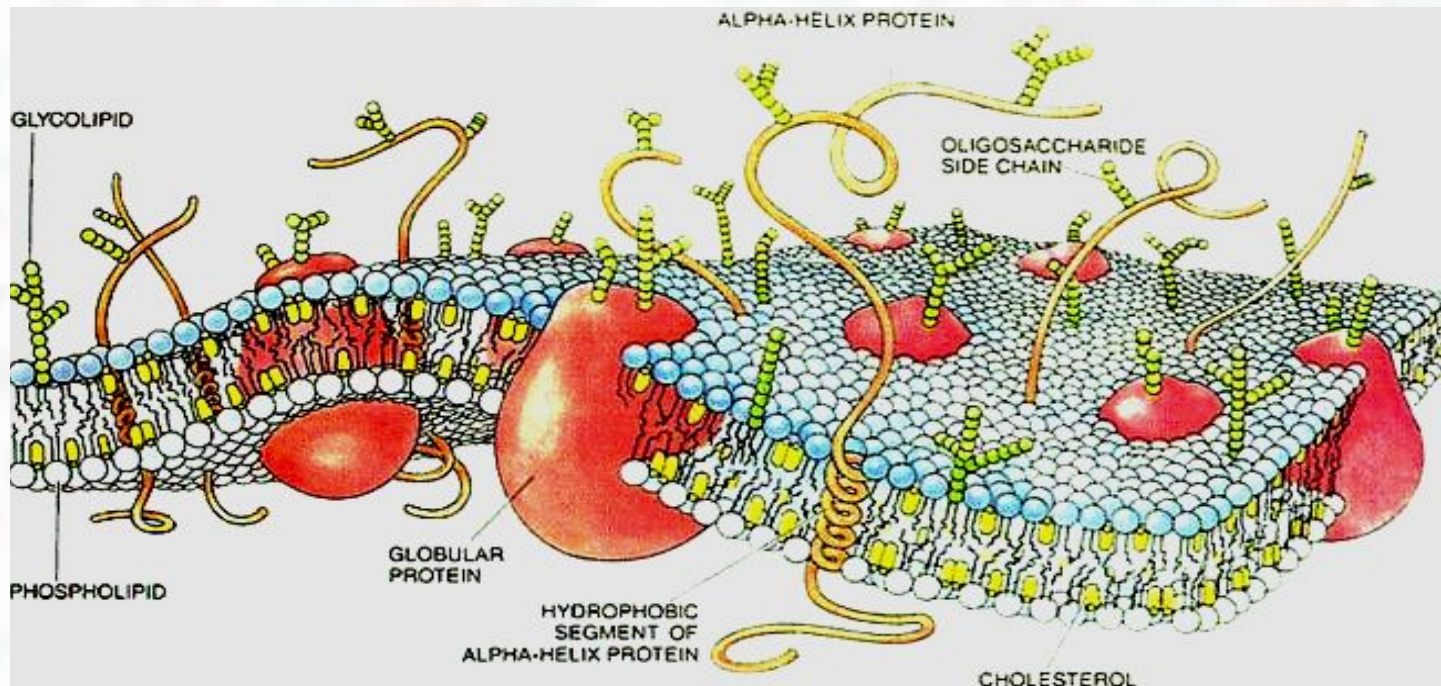
поэтому вода образует прочные поверхностные плёнки. При попадании в воду ПАВ идёт её разрыхление, на чём основан анализ желчных кислот в моче (проба Гайфкрафта).



Строение клеточной мембраны



Мозаичная модель строения мембраны



1972 г. Мюрлер разработал модель получения искусственных мембран

Адсорбционная способность (Г)

... количественно выражается числом молей адсорбтива, накапливающихся на границе раздела фаз, в расчёте на единицу площади поверхности раздела.

$$\Gamma = \frac{n_0 - n}{S} \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2} \right]$$

Факторы, влияющие на Γ

1. Природа адсорбента определяется:

- a.** *геометрическим фактором* – связан с $S_{\text{адсорбента}}$, которая зависит от пористости и дисперсности.
- b.** *химическим фактором* – связан со свойствами поверхностных групп, которые делят на полярные (-ОН) и малополярные (-СООН). Отсюда и деление твёрдых адсорбентов на полярные (гидрофильные) и неполярные (гидрофобные). К полярным относят: **цеолиты, силикагель, алюмогель.**

Факторы, влияющие на Г



К неполярным относится

активированный уголь. Уголь
водой практически не смачивается,
но адсорбирует органические
вещества.



Факторы, влияющие на Γ

2. Природа адсорбтива определяется:

- a.** *разными σ (ПАВ, ПИАВ).*
- b.** *размерами молекул:* из 2-х однотипных веществ лучше адсорбируется то, у которого больше размер частиц (PO_4^{3-} адсорбируется хуже AsO_4^{3-}).
- c.** *способностью к конденсации:* лучше адсорбируется то газообразное вещество, пары которого конденсируются в порах.

Факторы, влияющие на Γ

d. наличием общей атомной группировки с адсорбентом
(правило Панета-Фаянса-Гана):

— твёрдые адсорбенты преимущественно адсорбируют те вещества, которые имеют общую с адсорбентом атомную группировку;



Казимир Фаянс
(1887–1975)



Фридрих Адольф
Панет
(1887 –1958)



Отто Ган
(1879–1968)

— из раствора преимущественно адсорбируются ионы, входящие в состав кристаллической решётки твёрдого адсорбента или им изоморфные.

Факторы, влияющие на Γ



Пётр Александрович
Ребиндер
(1898 –1972)

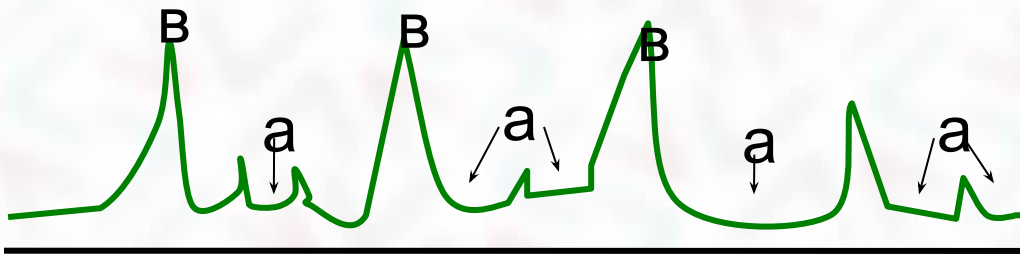
3. Природа растворителя определяется **правилом выравнивания полярностей**:

на полярных адсорбентах лучше адсорбируются полярные адсорбтивы из малополярных растворителей; на неполярных адсорбентах – неполярные адсорбтивы из полярных растворителей.

Другая формулировка: *чем лучше в данном растворителе растворяется данный адсорбтив, тем он хуже адсорбируется; чем хуже растворяется – тем лучше из него адсорбируется.*

Факторы, влияющие на Γ

4. **Температура.** Её влияние сильнее для адсорбционных процессов, происходящих на неподвижной поверхности раздела фаз. Твёрдая поверхность адсорбента никогда не бывает идеально гладкой, на ней всегда есть деформированные участки. Выступы и впадины получили название *активных центров*.



а – центры физической адсорбции.

В – центры химической адсорбции.

Факторы, влияющие на Γ

а – центры физической адсорбции, обусловленной межмолекулярным взаимодействием. Молекулы адсорбтива попадают в «силовые ловушки». Силы межмолекулярного взаимодействия слабые. Увеличение температуры вызывает десорбцию.

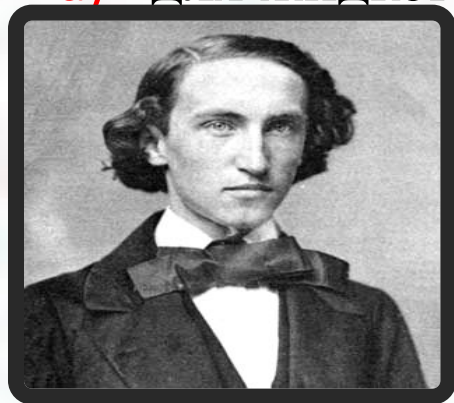
В – центры химической адсорбции, обусловленной сильными валентными связями между адсорбентом и адсорбтивом. Поэтому влияние температуры двойко.

Факторы, влияющие на Γ

5. Концентрация адсорбтива. Влияние концентрации описывается уравнениями изотермы адсорбции:

а) для жидкого адсорбента – уравнением Гиббса:

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

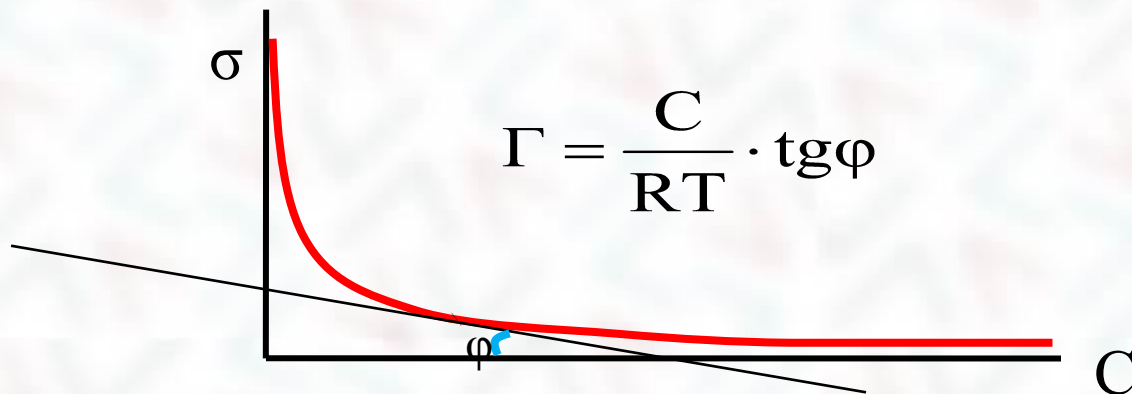


Джозайя Уиллард Гиббс
(1839-1903)

при $q > 0 \Rightarrow \Gamma > 0$. Имеет место для ПАВ

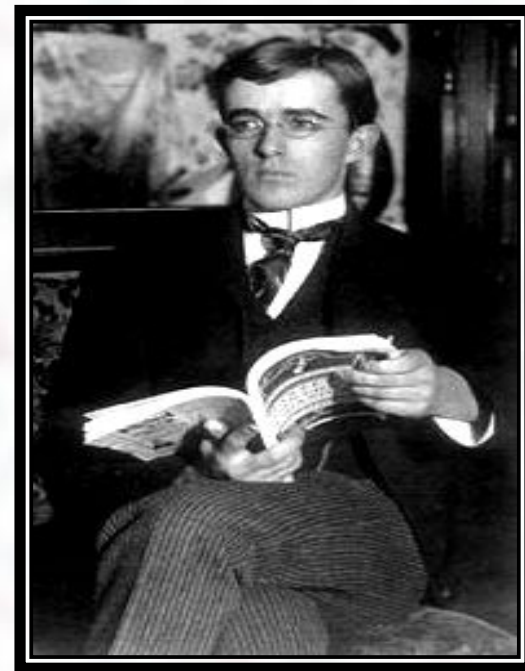
при $q < 0 \Rightarrow \Gamma < 0$. Имеет место для ПИАВ

Факторы, влияющие на Γ



b) для твёрдого адсорбента –
уравнением Ленгмюра:

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

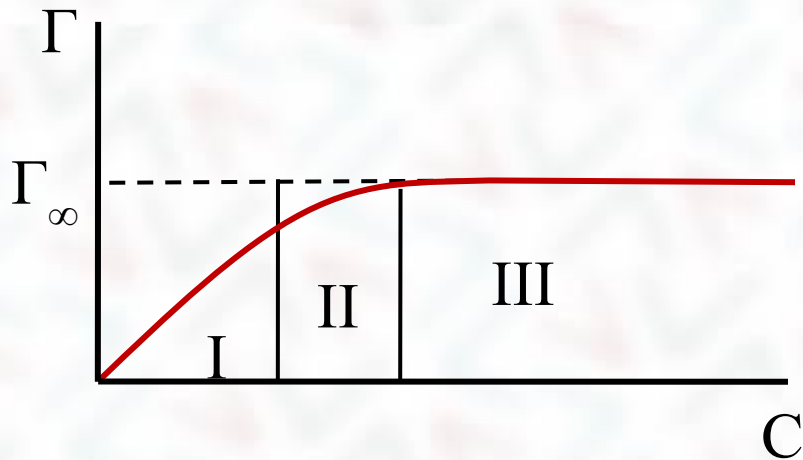


Ирвинг Ленгмюр
(1881 – 1957)

Факторы, влияющие на Γ

I. При $C \ll K \Rightarrow \Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{K}$

III. При $C \gg K \Rightarrow \Gamma = \Gamma_{\infty}$



Недостатки уравнения Ленгмюра:

1. уравнение не описывает область II.
2. описывает только монослойную адсорбцию.

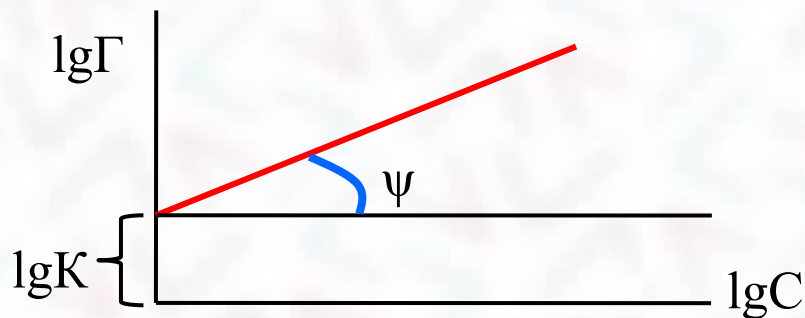
Факторы, влияющие на Γ

с) для твёрдого адсорбента – уравнением Фрейндлиха:

$$\Gamma = KC^{1/n}$$

Описывает область II на изотерме адсорбции Ленгмюра.

Для нахождения констант K и n уравнение логарифмируют и строят график.



$$\lg \Gamma = \lg K + \frac{1}{n} \lg C,$$

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{1}{n}$$

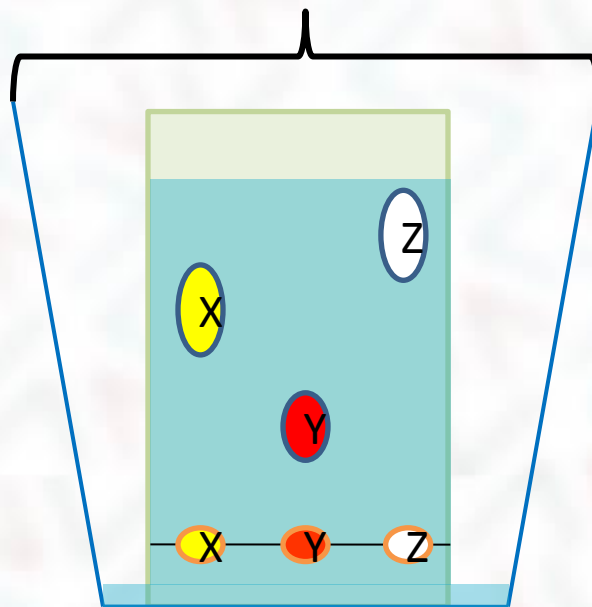
Хроматография – ...

... физико-химический метод разделения компонентов подвижной фазы при контакте с неподвижной фазой, основанный на многократно протекающих процессах адсорбции – десорбции.

Эффективность хроматографии зависит: 1) от физико-химических свойств неподвижной и подвижной фазы; 2) от сродства разделяемых веществ к фазам; 3) от условий хроматографирования (T , $u_{пф}$, $T_{разд.}$)

Практическая ценность

Разделяемые
вещества
выделяются в том же
виде, в котором они
существовали в
смеси



Вывод: чем больше сродство у вещества к неподвижной фазе, тем меньше скорость его передвижения с подвижной фазой и накапливаться оно будет ближе к старту.

КЛАССИФИКАЦИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

1. По механизму разделения
2. По аппаратному оформлению
3. По агрегатному состоянию фаз

Адсорбционная
(основана на избирательной адсорбции веществ на твёрдом адсорбенте)

По механизму разделения

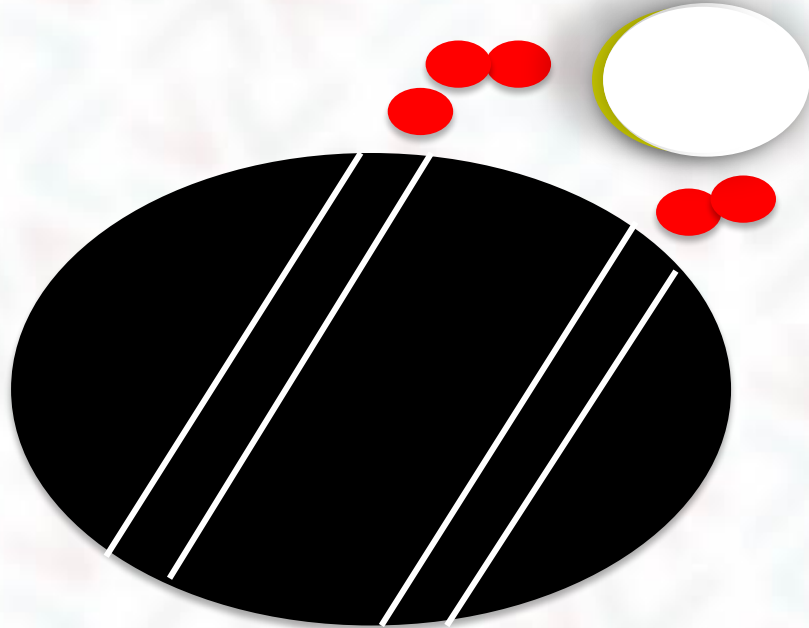
Молекулярно-ситовая
(основана на различии в размерах молекул адсорбтива)

Распределительная
(основана на различиях в растворимости отдельных компонентов смеси в 2-х несмешивающихся жидкостях)

Афинная / биоспецифическая
(основана на геометрическом соответствии структуры активного центра адсорбента и структуры адсорбтива)

Ионообменная
(основана на различной способности к обмену ионов адсорбента на ионы веществ, входящих в состав смеси)

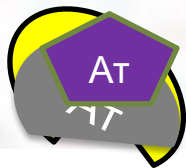
Молекулярно-ситовая хроматография ...



... используется для
разделения смесей
белков по фракциям.

В роли адсорбента
выступают **сефадексы**
– пористые гранулы с
разным размером пор, в
которые попадают белки с
соизмеримыми размерами
молекул.

Афинная / биоспецифическая адсорбция...



Особое распространение получила для разделения белков, БАВ, ферментов, антител, гормонов и т.п.

На адсорбент наносят антиген и пропускают смесь антител, из которых только один комплементарен антигену.

2. По аппаратурному оформлению



Тонкослойная хроматография

Неподвижная

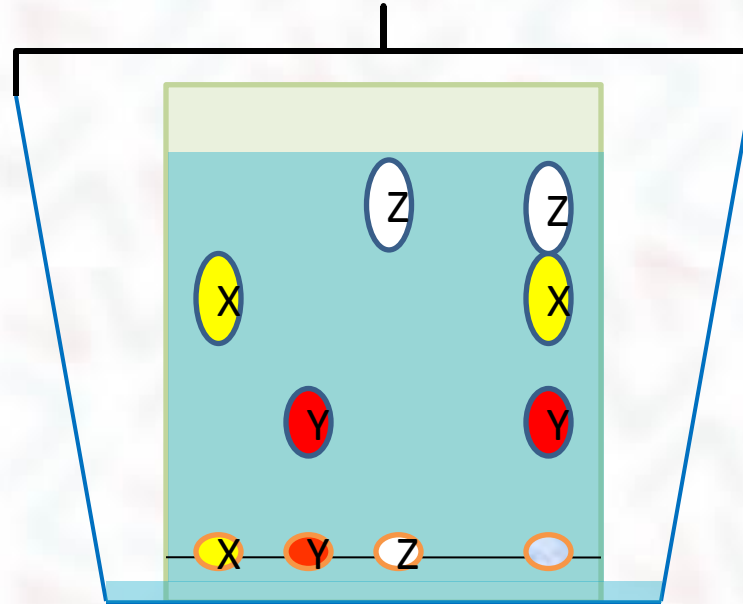
фаза:

Al_2O_3 , силикагель,
целлюлоза

Подвижная

фаза:

органические
растворители



Детектирование хроматограмм – обнаружение зон разделённых веществ.

Для этого используются специфические и универсальные реагенты – вещества, дающие окрашенные соединения с компонентами смеси.

Для **идентификации веществ** используют:

1) свидетели (как правило, свидетели и компоненты имеют одинаковую окраску при детектировании);

2) коэффициент распределения R_f ,

представляющий собой отношение пути (ℓ) ,
 пройденного компонентом смеси, к пути,
 пройденному растворителем.

$$R_f = \frac{\ell(x)}{\ell(p)}$$

$\ell(p)$ – путь от линии старта до линии фронта.

Использование хроматографии в медицине

1. Анализ крови на присутствие алкоголя и продуктов его распада в печени под действием цитохрома p450, наркотиков, летучих веществ, вызывающих токсикоманию (явление зарегистрировано только в РФ) .
2. Незаменимый метод для допинг-контроля (обнаружение стимулирующих веществ в организме спортсменов).



Использование хроматографии в медицине

3. Выявление микрокомпонентов, не определяемых другими методами, которые появляются при наличии той или иной патологии.

**Значение хроматографии как диагностического
метода постоянно растёт!**

Заключение

1. Адсорбция – самопроизвольный процесс, обусловленный возникновением СЭП на границе раздела фаз.
2. Из факторов, влияющих на СЭП и адсорбционную способность следует отметить площадь поверхности (для твердого адсорбента) и поверхностное натяжение (для жидкого адсорбента).
3. Особую группу ПАВ, существенно влияющих на поверхностное натяжение, составляют дифильные ПАВ.
4. Адсорбционная способность количественно характеризует способность данного адсорбента накапливать на своей поверхности частицы адсорбтива.
5. Знание факторов, влияющих на Γ , позволяет выбрать оптимальную адсорбционную систему «адсорбент-адсорбтив».
6. Адсорбционные представления позволяют описать важные процессы жизнедеятельности, а также строение клеточной мембраны и рассчитать ее толщину. В 1962 г. создана первая искусственная клетка.

**Спасибо за
внимание!**

