

INNOVATION

Лекция №16 Адсорбция

Иваненко О.И.

27.03.06

- **Адсорбция** – самопроизвольное изменение концентрации вещества на границе раздела фаз.

Медико-биологическое значение темы:

1. Усвоение питательных и лекарственных веществ
2. Перенос O_2 и CO_2 из лёгких к тканям
3. Действие ферментов
4. Детоксикация организма:
 - а) Гемосорбция - очистка крови
 - б) Лимфосорбция - очистка лимфы.
5. Поглощение ядовитых веществ в желудочно-кишечном тракте.
6. Хроматография:
 - разделение смесей аминокислот;
 - очистка лекарственных препаратов;
 - количественное определение витаминов, гормонов;
 - диагностика заболеваний

Основные понятия

- **Сорбент** – поглотитель
- **Сорбтив** (сорбат) – поглощаемое вещество
- **Сорбция** – процесс поглощения одного вещества другим
- **Адсорбция** – поглощение поверхностью сорбента
- **Абсорбция** – поглощение всем сорбентом

Поверхностное натяжение

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

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.

Поверхностная активность

Способность растворенного вещества изменять поверхностное натяжение – **поверхностная активность** (g)

Мера поверхностной активности:

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

ПАВ, ПИВ, ПНВ

1. **Поверхностно-активные вещества (ПАВ):** уменьшают σ растворителя.

σ раствора $<$ σ растворителя; $g > 0$.

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

2. **Поверхностно-инактивные вещества (ПИВ):** увеличивают σ растворителя.

σ раствора $>$ σ растворителя; $g < 0$.

ПИВ: *неорганические кислоты, основания, соли, глицерин, α -аминокислоты.*

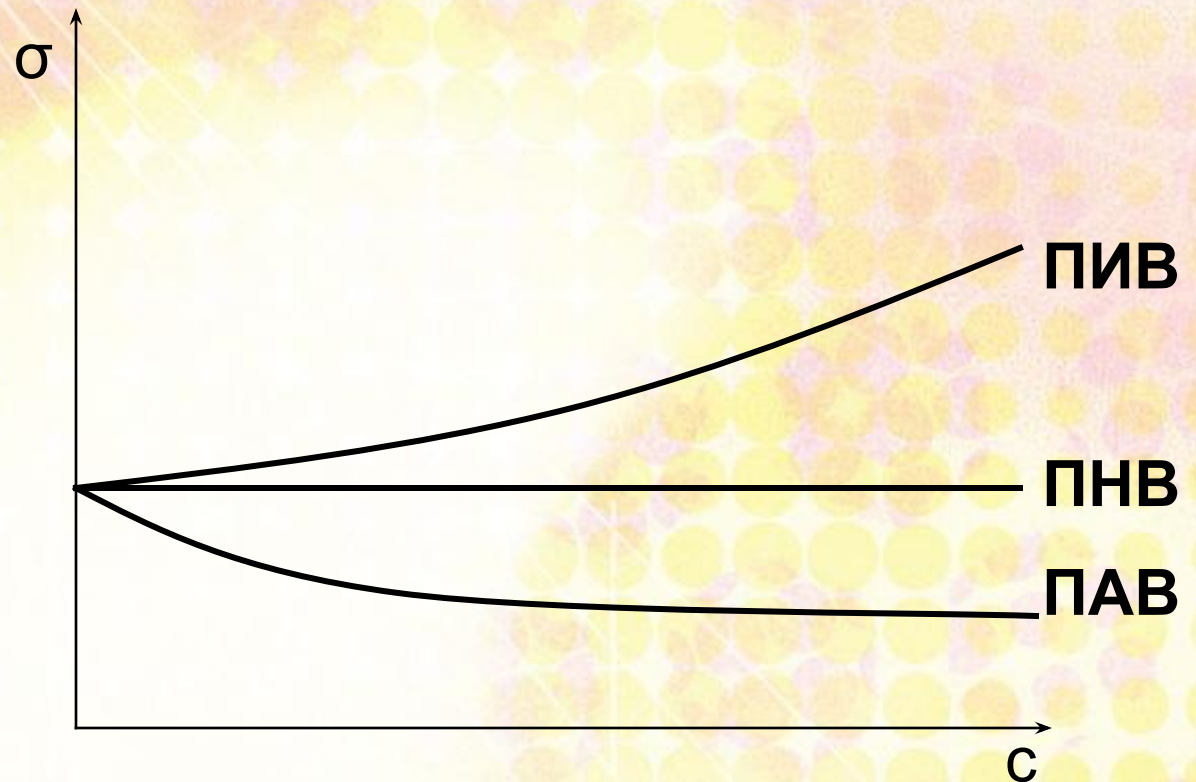
1. **Поверхностно-неактивные вещества (ПНВ):** не изменяют поверхностное натяжение растворителя.

σ раствора $=$ σ растворителя; $g = 0$.

ПНВ: *сахароза.*

Изотерма поверхностного натяжения

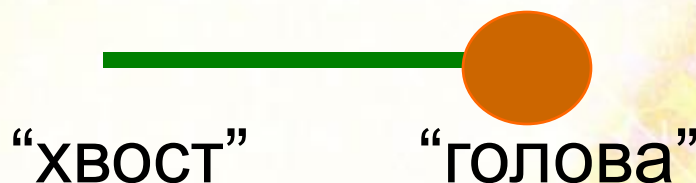
Зависимость σ от концентрации растворенного вещества при постоянной температуре – **изотерма поверхностного натяжения**.



Строение молекулы ПАВ:

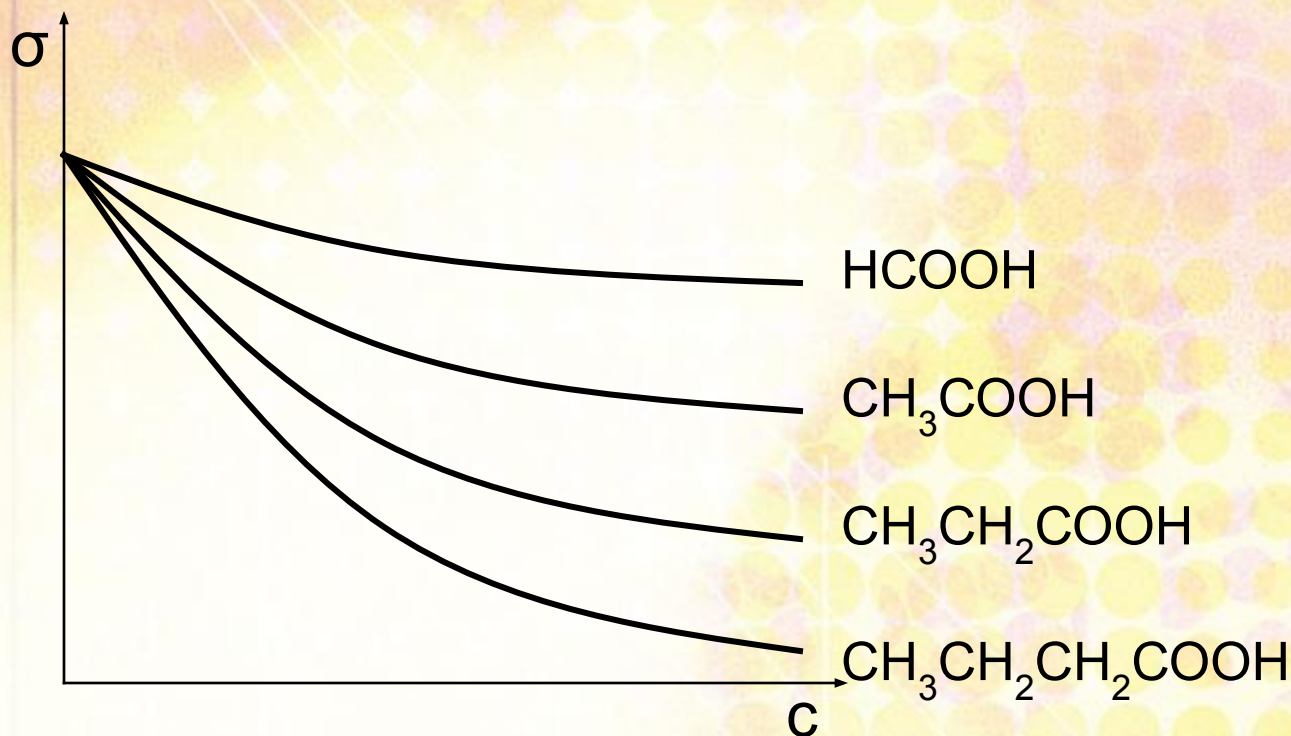
Молекула ПАВ состоит из:

- неполярной гидрофобной углеводородной группы (“хвост”)
- полярной гидрофильной группы (“голова”):
-ОН, -COOH, -C(O)-O, -NH₂; -SO₃H.



Правило Траубе-Дюкло:

При удлинении цепи на группу $-\text{CH}_2-$ в гомологическом ряду способность к адсорбции возрастает в 3,2 раза.



Уравнение Гиббса

$$\tilde{A} = - \frac{\Delta\sigma}{\Delta c} \cdot \frac{C}{RT}$$

Γ - количество адсорбированного вещества [моль/м²]
 C - молярная концентрация раствора [моль/л]
 R - универсальная газовая постоянная = 8,31 Дж/моль.град(K)
 $\frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$ - поверхностная активность растворенного вещества.

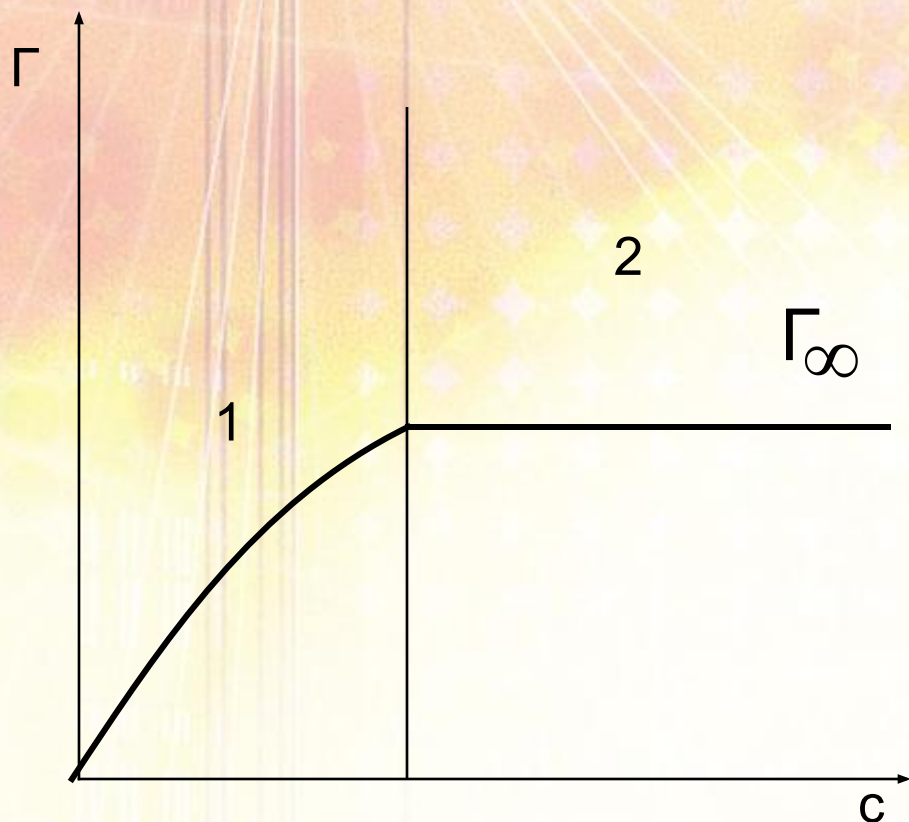
$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} > 0 \quad \Gamma < 0, \text{ т.е. } \uparrow c \quad \uparrow \sigma \text{ (ПИБ)}$$

C вещества в поверхностном слое < C вещества в объёме фазы

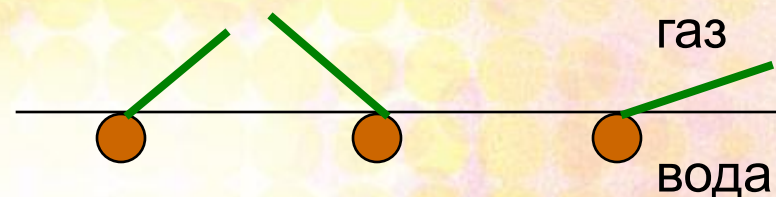
$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} < 0 \quad \Gamma > 0, \text{ т.е. } \uparrow c \quad \downarrow \sigma \text{ (ПАВ)}$$

C вещества в поверхностном слое > C вещества в объёме фазы

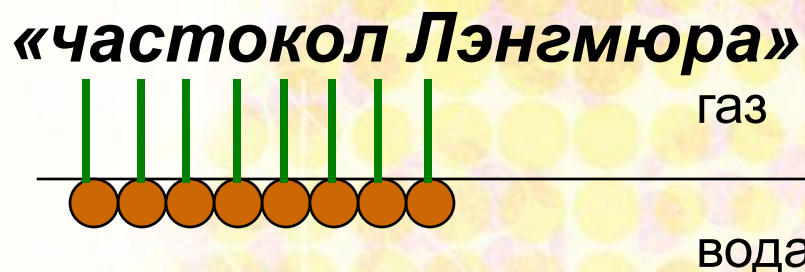
Изотерма адсорбции Гиббса



1. Низкие C



2. Высокие C



Адсорбция твердыми телами

Величина адсорбции зависит от:

- 1. *Размера поверхности адсорбента***
чем > Споверхности, тем > адсорбция.
- 2. *Температуры* ($\uparrow t \downarrow \Gamma$).**
- 3. *Типа сорбента***, его сродства к растворителю.
 - **гидрофильные** сорбенты (силикагель SiO_2 , глина, пористое стекло) для адсорбции полярных веществ из неполярных (неводных) растворителей.
 - **гидрофобные** сорбенты (активированный уголь, графит, тальк) для адсорбции неполярных веществ из полярных растворителей.
- 4. *Заряда адсорбента и адсорбтива.***
- 5. *Концентрации адсорбтива.***

Уравнение Фрейндлиха

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

x – количество вещества адсорбтива (моль)

m – масса адсорбента

C – равновесная концентрация, при которой
в адсорбции = в 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 = $\frac{K_{\text{десорбции}}}{K_{\text{адсорбции}}}$

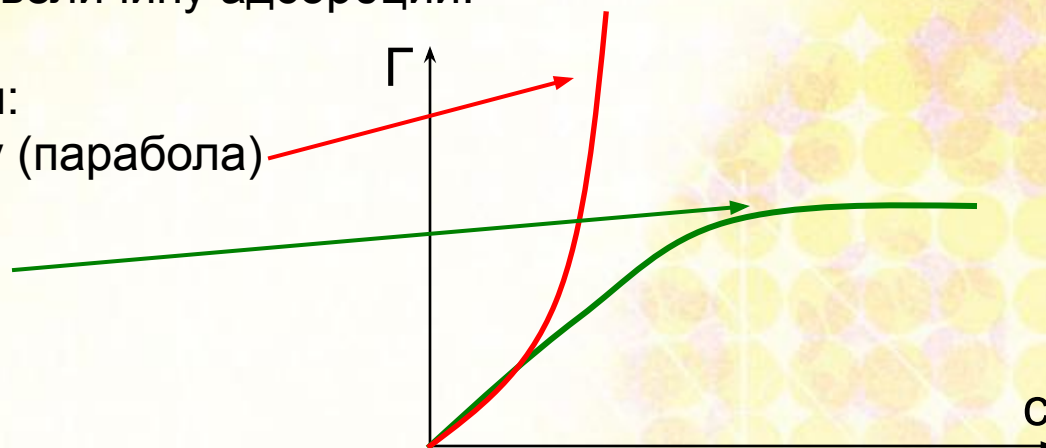
при $C \ll K$ $\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{K}$, линейная зависимость Γ от C

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:
$$\text{AgNO}_3(\text{p}) + \text{KI}(\text{p}) = \text{AgI}(\text{крист.}) + \text{KNO}_3(\text{p})$$

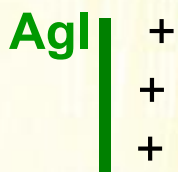
а) $n\text{AgNO}_3 = n\text{KI}$: поверхность осадка не заряжена;

б) $n\text{AgNO}_3 > n\text{KI}$:

в) $n\text{AgNO}_3 < n\text{KI}$:

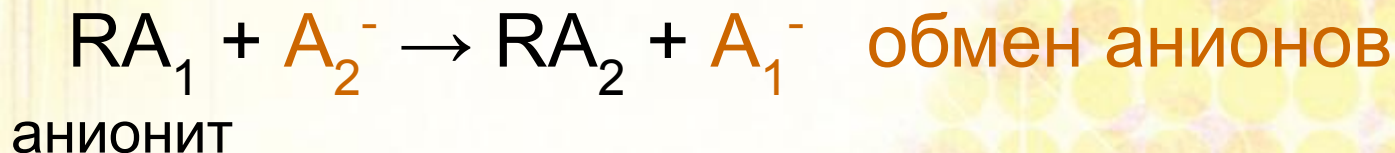
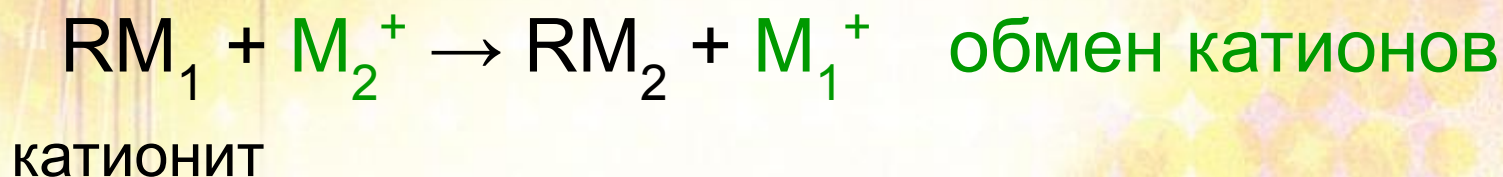
избыток $\text{AgNO}_3 \Leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$

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



Ионообменная адсорбция

Ионообменная адсорбция – процесс, в котором адсорбент и раствор обмениваются между собой в эквивалентных количествах одноименно заряженными ионами.



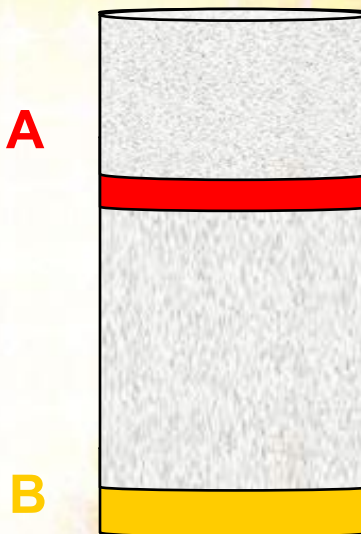
Хроматография

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

A + B



A



B

ВЭЖХ Agilent Technologies



ВЭЖХ Милихром



ВЭЖХ ИР



ВЭЖХ Люмекс



ВЭЖХ Чешский прибор



ГЖХ



ГЖХ “Agilent Technologies”



ГЖХ “Кристалл”



ΓЖΧ “Χρομος”



XMC HP



Спасибо за внимание

***Готовьтесь к семинару по
адсорбции и зачету
физколлоидной химии!***