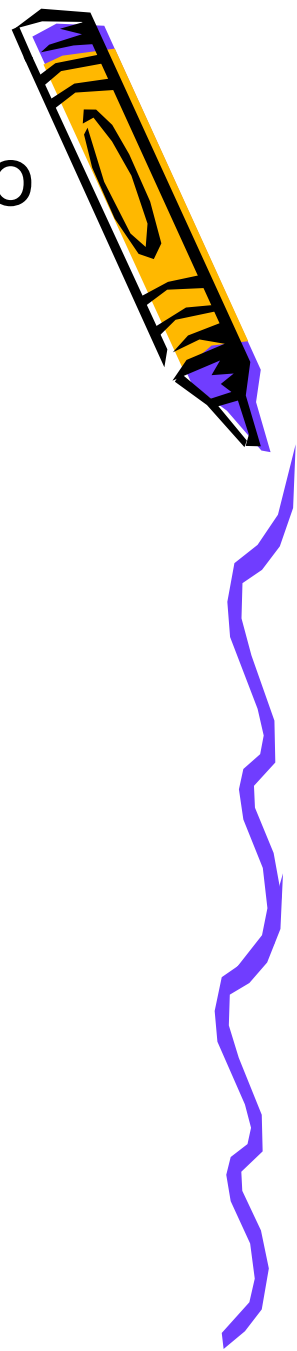




**ФИЗИКО-ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ.**



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

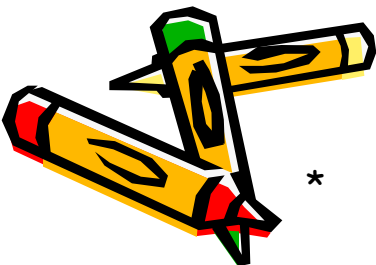


Поверхности раздела

подвижные
ж-г, ж-ж

неподвижные
т-ж, т-г, т-т

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

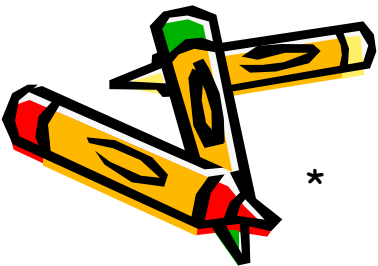
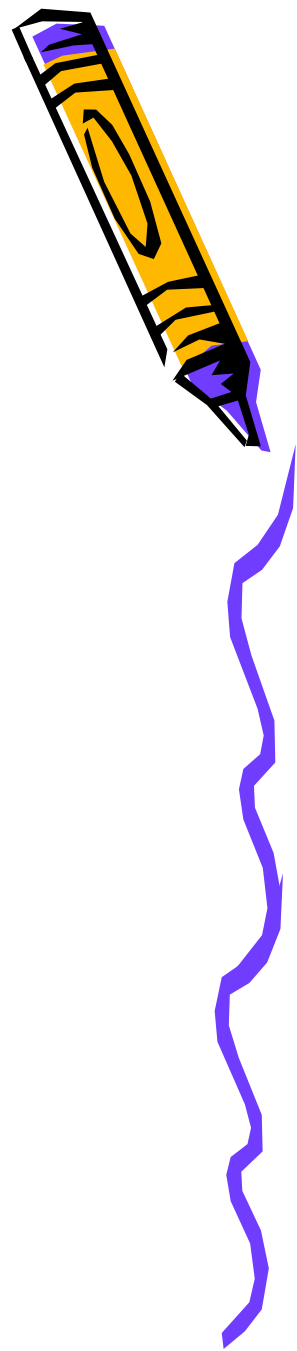


*

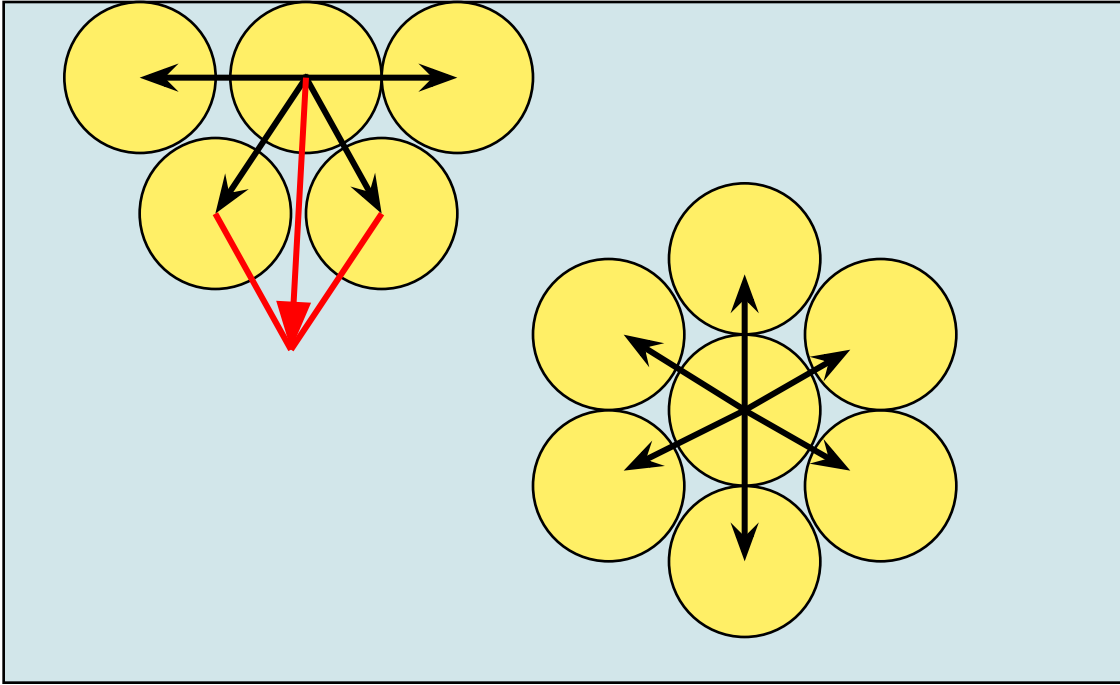


Удельная поверхность $S_{уд}$ – это величина, измеряемая суммарной площадью граничной поверхности фазы $S_{сум}$, отнесенной к объему фазы V :

$$S_{уд} = \frac{S_{сум}}{V}$$



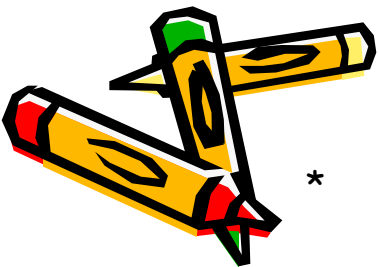
*



*

Для молекул внутри жидкости
равнодействующая всех сил = нулю.
Для молекул на границе раздела фаз
равнодействующая всех сил $\neq 0$ и
направлена вглубь жидкой фазы.

Отличия в энергетическом состоянии
молекул поверхностного слоя
характеризуются свободной
поверхностной энергией.



Свободная поверхностная энергия G_s — термодинамическая функция, характеризующая энергию межмолекулярного взаимодействия частиц на поверхности раздела фаз с частицами каждой из контактирующих фаз.

$$G_s = \sigma \cdot S$$

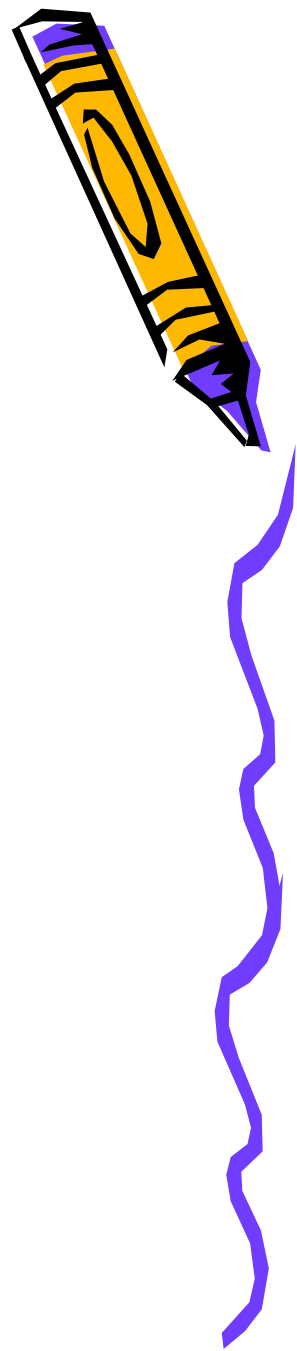
S — площадь раздела фаз,

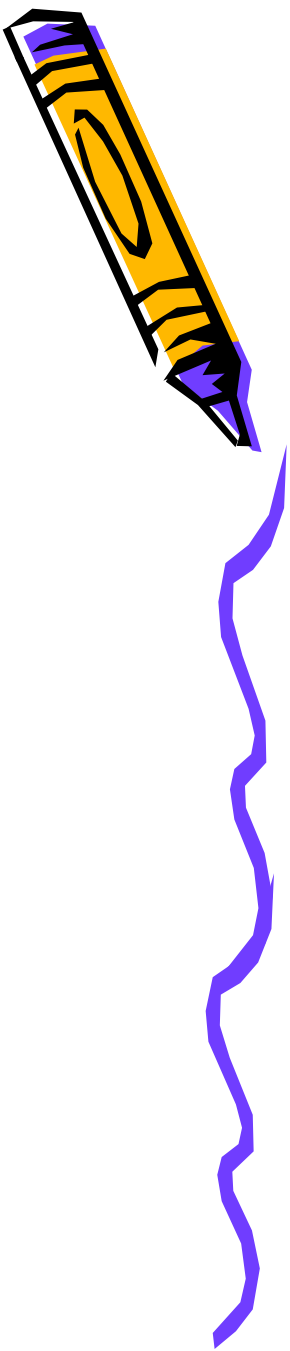
σ — поверхностное натяжение



Поверхностное натяжение σ - это величина, численно равная работе, которую необходимо совершить для образования единицы поверхности раздела фаз ($T = \text{const}$)

- это сила, стремящаяся сократить свободную поверхность тела до наименьших возможных пределов





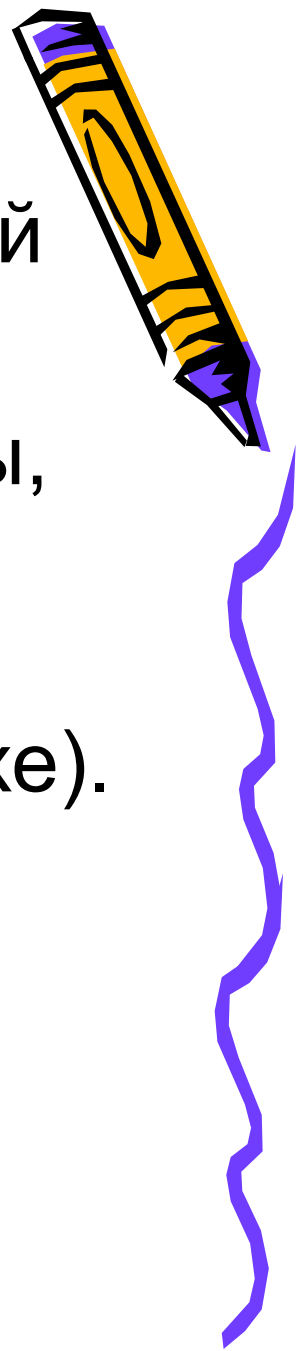
σ биологических жидкостей
используют в диагностике.

σ плазмы крови различно при
различных заболеваниях. С возрастом
 σ сыворотки крови уменьшается. σ
играет значительную роль в процессе
деления клеток, фагоцитозе,
пиноцитозе, изменении проницаемости
клеточных мембран и др.



*

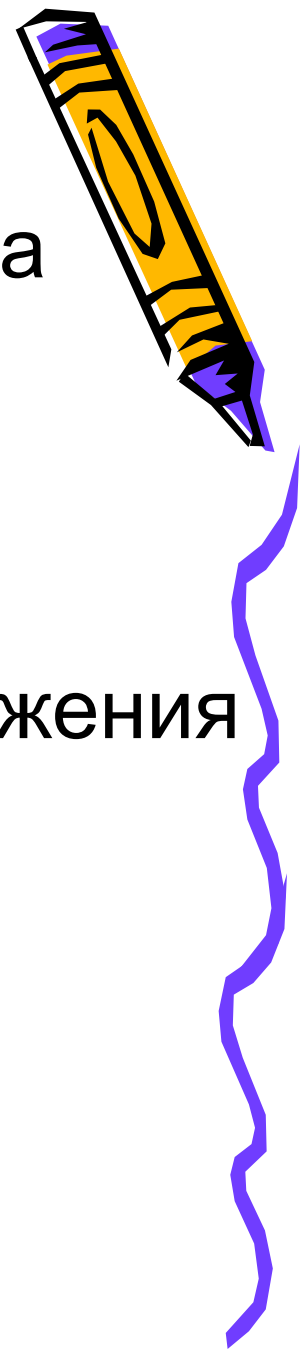
Недостаток сурфактанта в легких – причина гибели недоношенных детей (сурфактанты легких – это фосфолипидно-белковые комплексы, которые выстилают поверхности альвеол, понижая σ и препятствуя спадению стенок альвеол при выдохе).



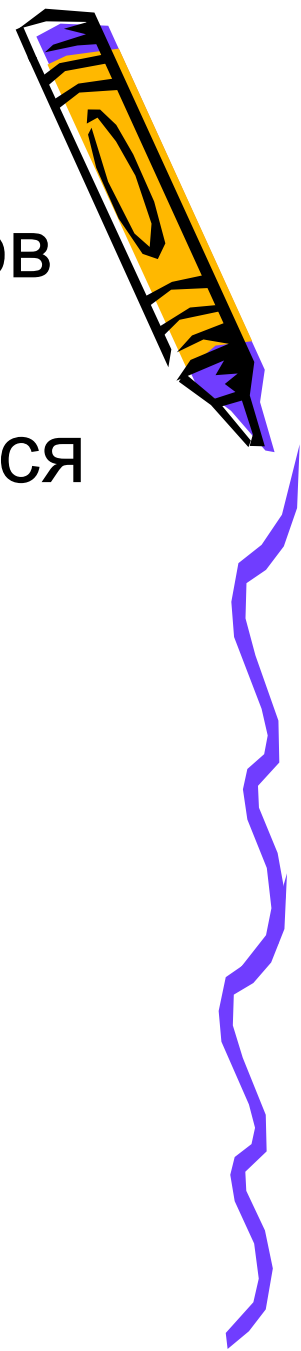
Поверхностная активность g – это способность растворенного вещества изменять поверхностное натяжение:

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

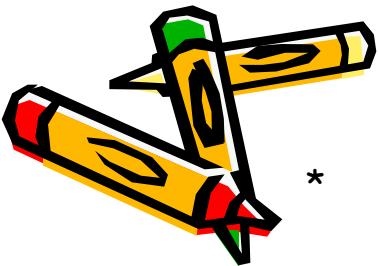
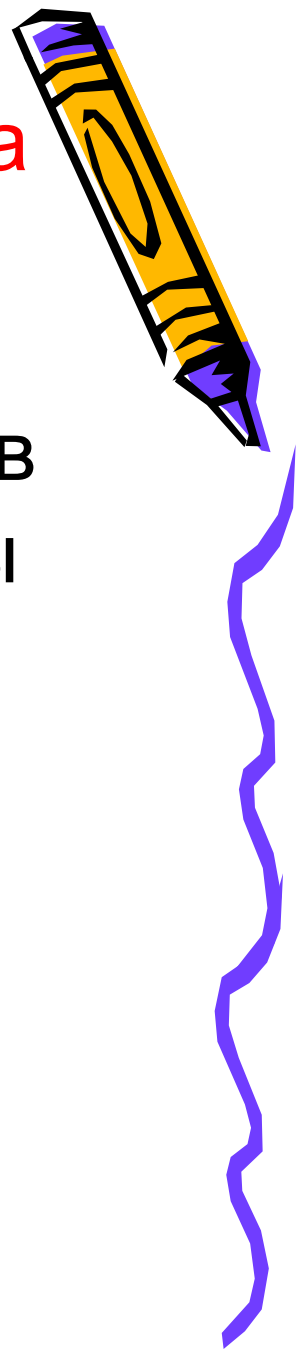
$\Delta\sigma$ - изменение поверхностного натяжения при изменении концентраций ΔC .



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);



*

2. Поверхностно-инактивные вещества

(ПИВ) ($\sigma_{p-ра} > \sigma_0$), концентрация

растворенных веществ в

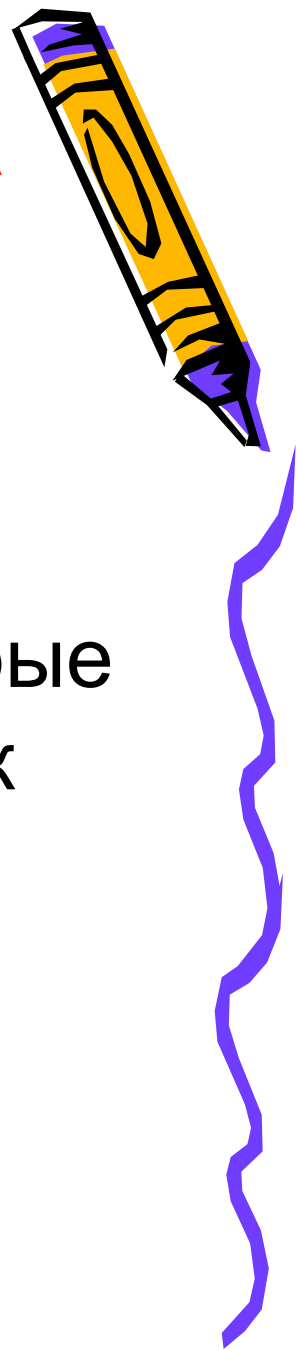
поверхностном слое меньше, чем в

объеме раствора (неорганические

кислоты, основания и соли, некоторые

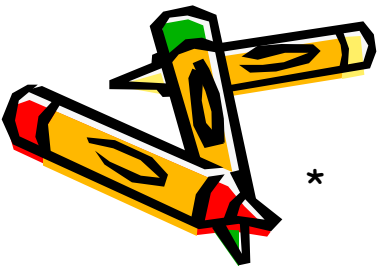
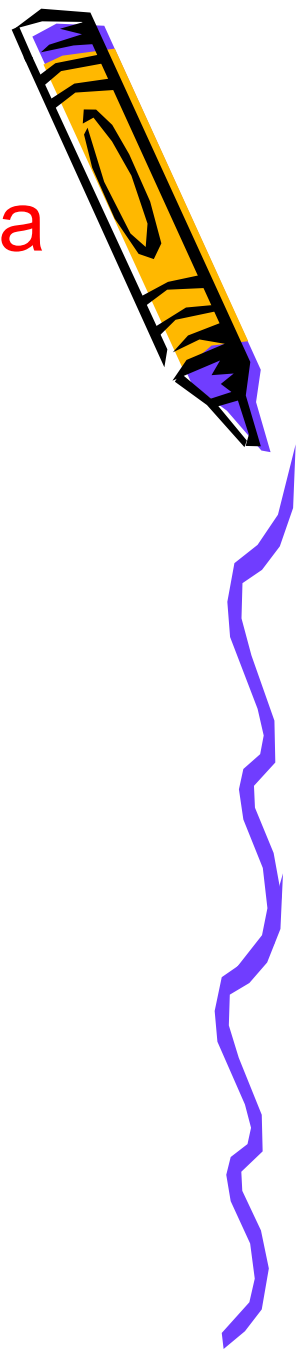
органические соединения, такие как

глицерин, α -аминокислоты и др.);



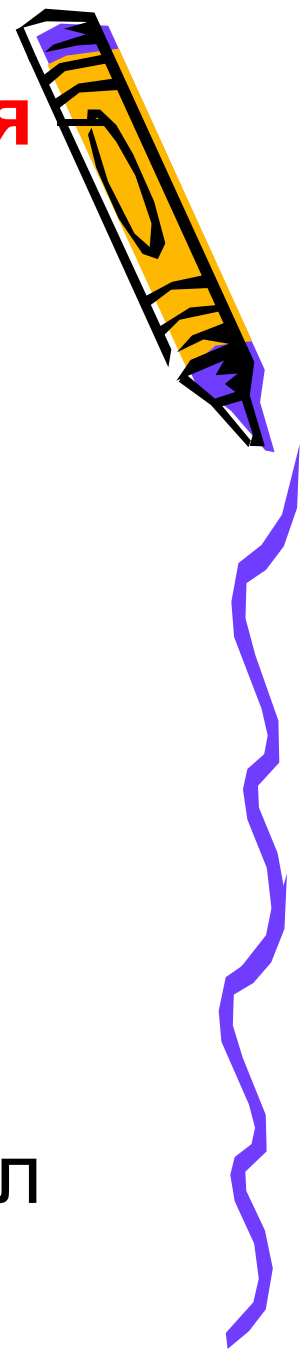
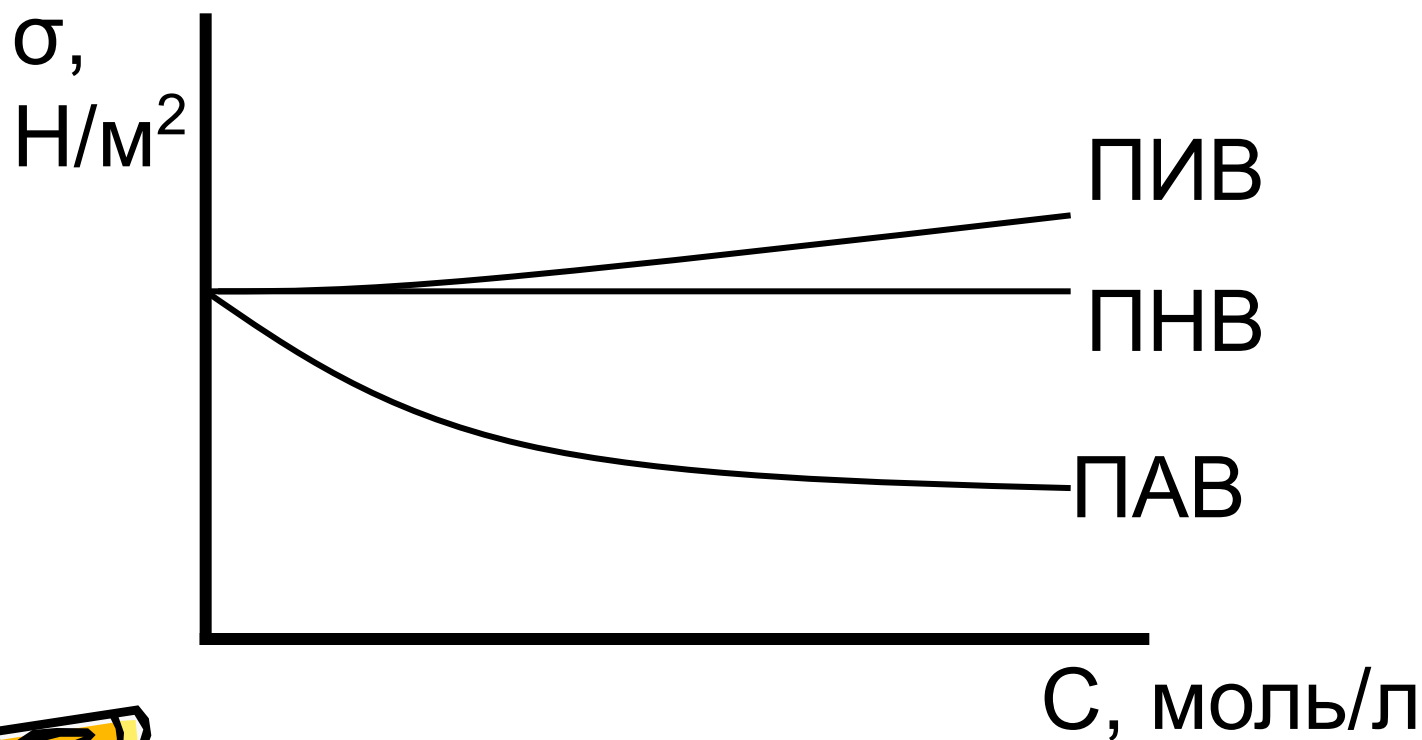
*

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

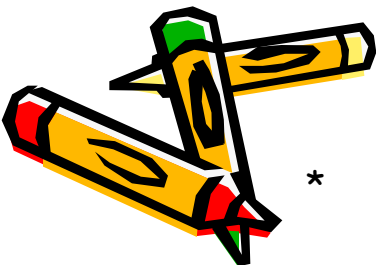
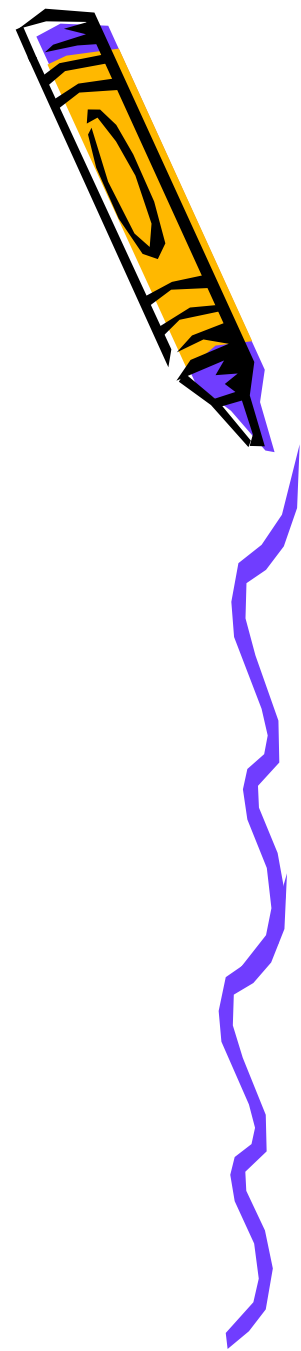


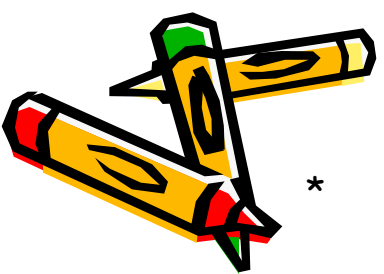
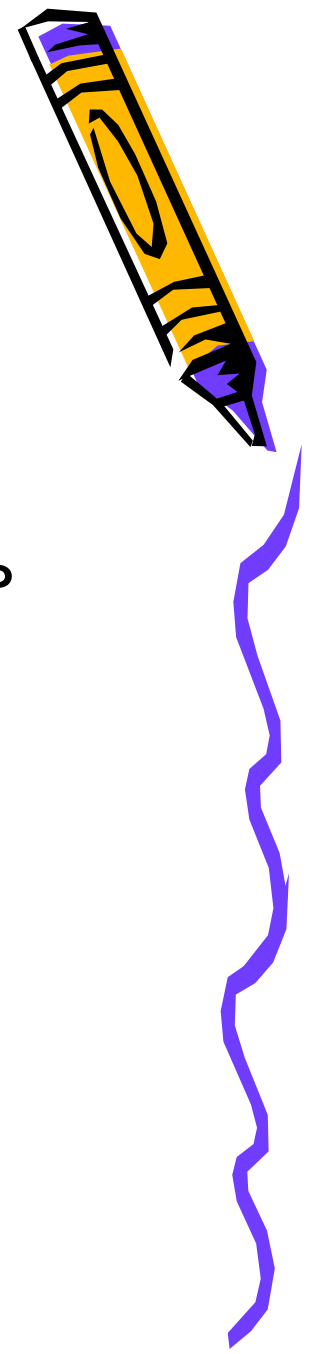
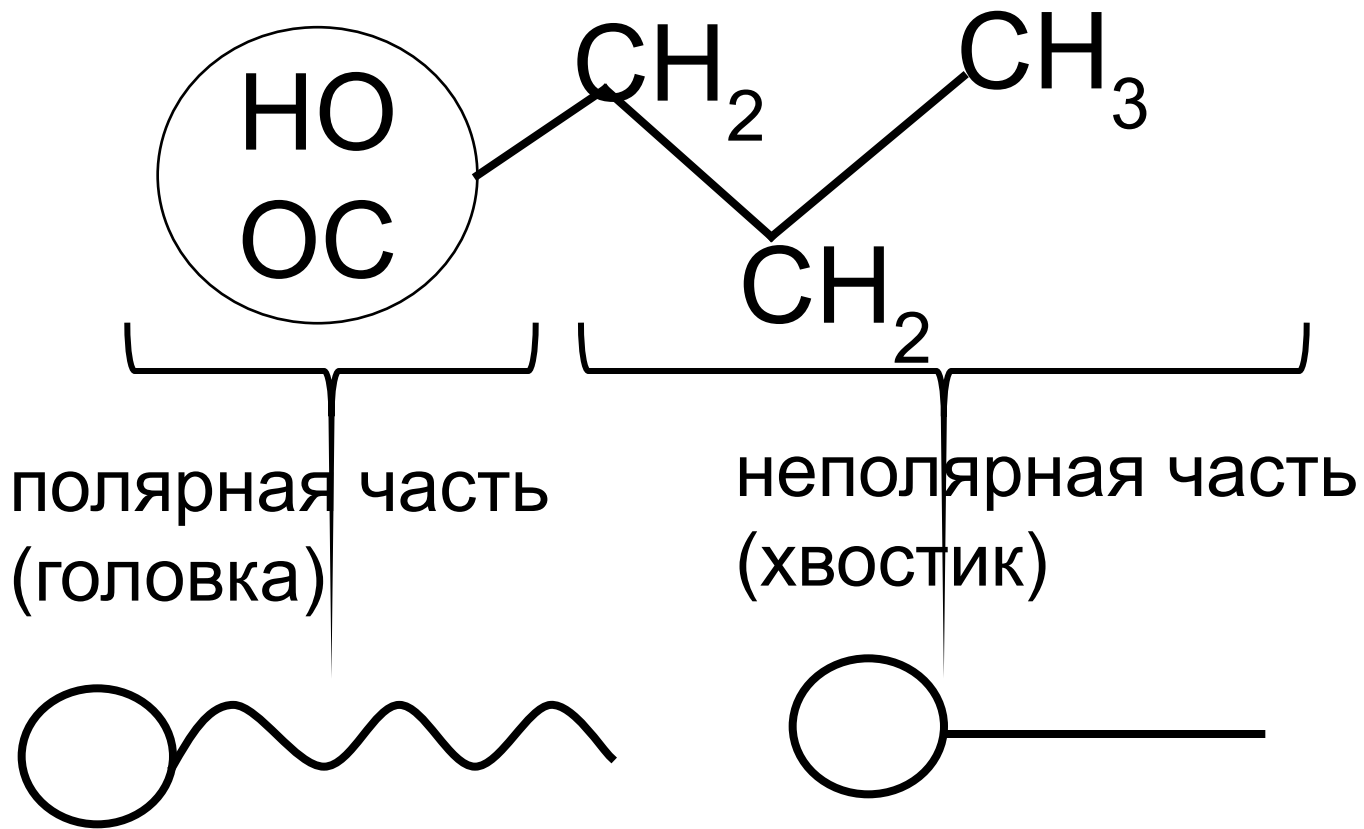
Изотерма поверхностного натяжения

это зависимость поверхностного натяжения от концентрации растворенного вещества ($T = \text{const}$)



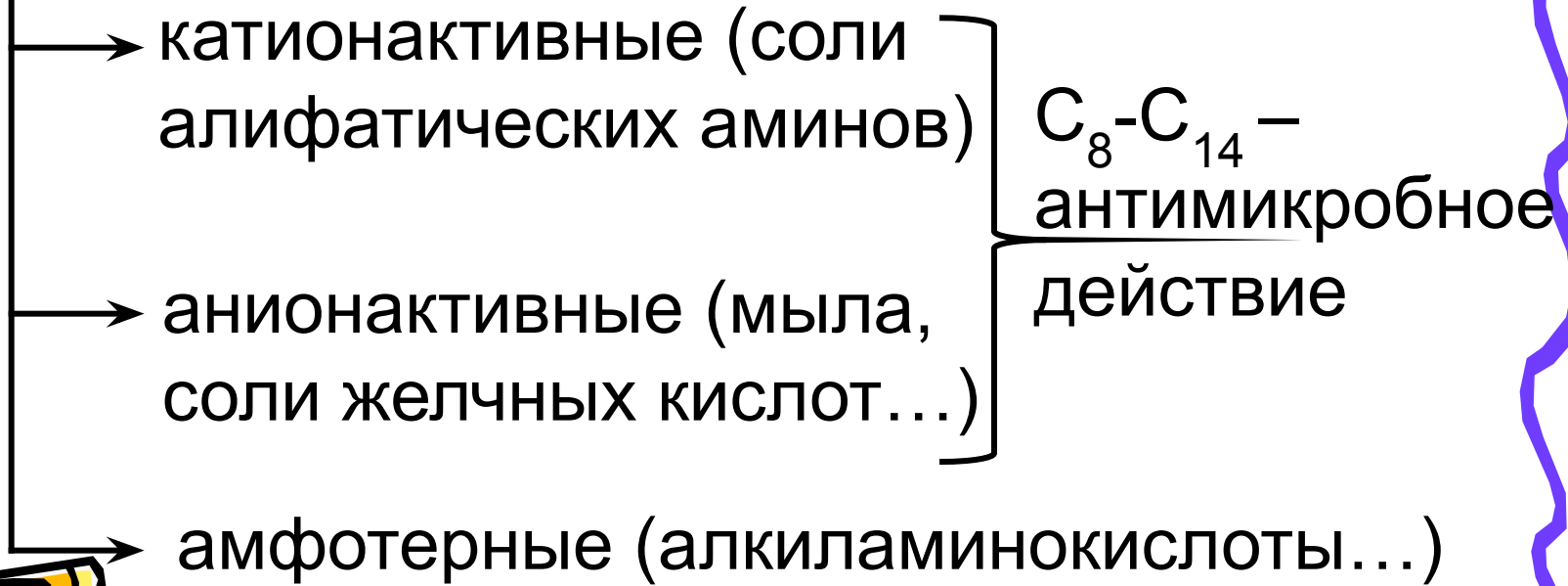
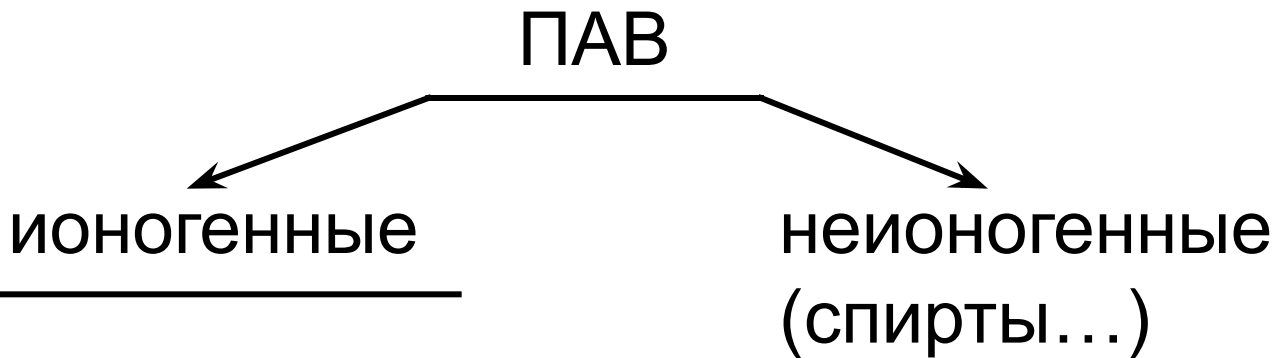
В состав организмов входит множество ПАВ: соли жирных кислот, желчные кислоты и их соли, фосфолипиды...



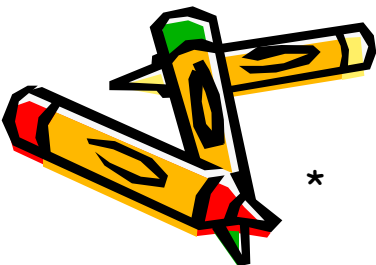
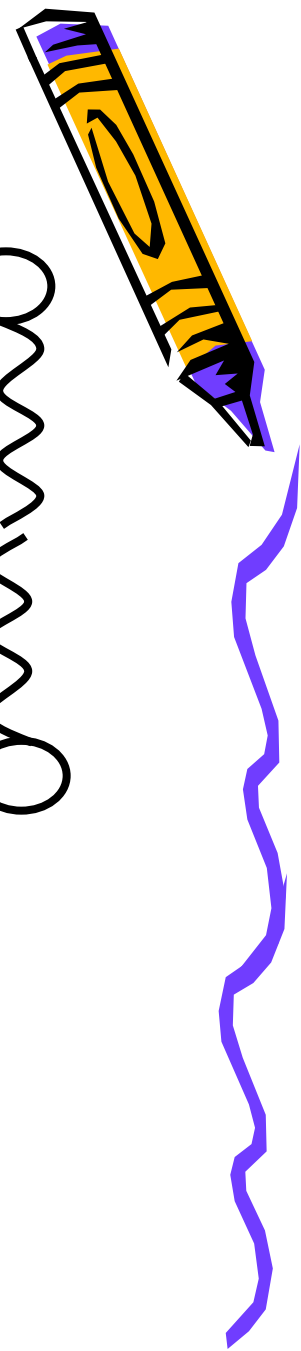
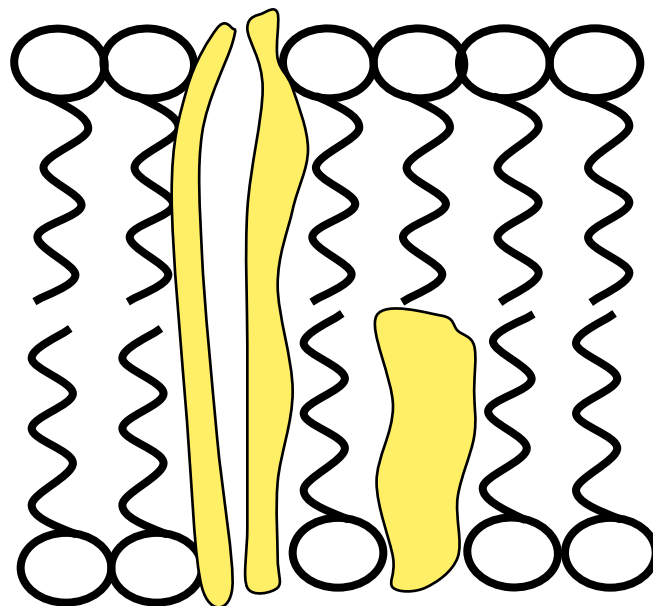
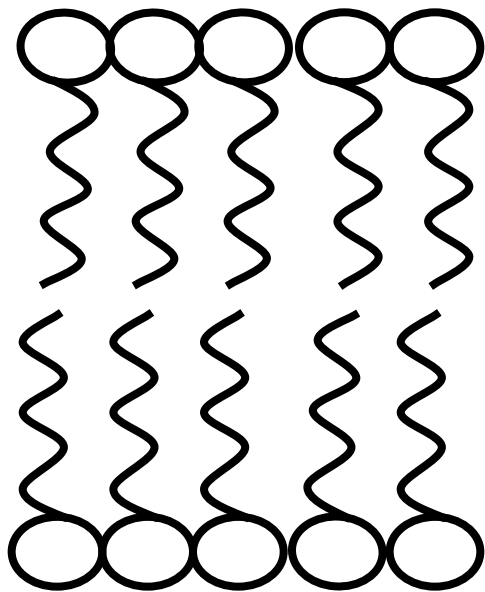


*

Классификация ПАВ:



Модели биологических мембран

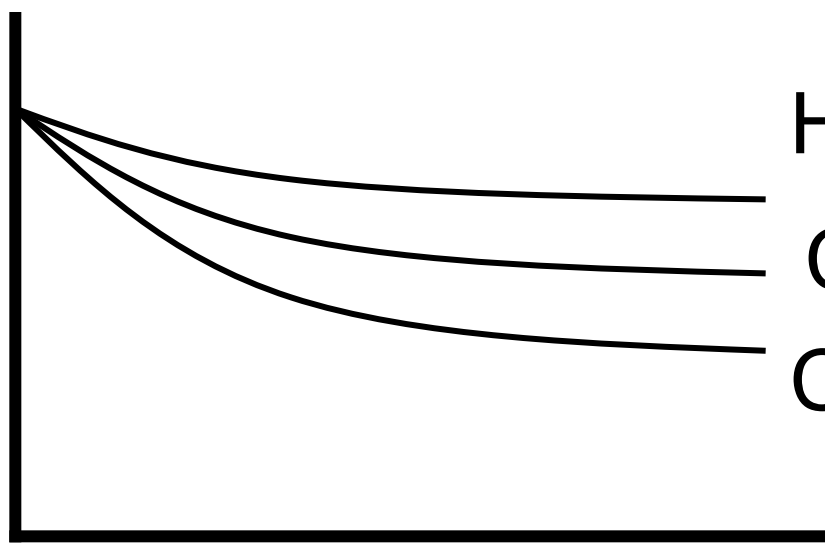


*

правило Дюкло-Траубе:

Поверхностная активность ПАВ в разбавленных водных растворах при одинаковой молярной концентрации увеличивается в 3-3,5 раза при удлинении гидрофобной части на одну группу $-\text{CH}_2-$.

σ , Н/м²



HCOOH

CH_3COOH

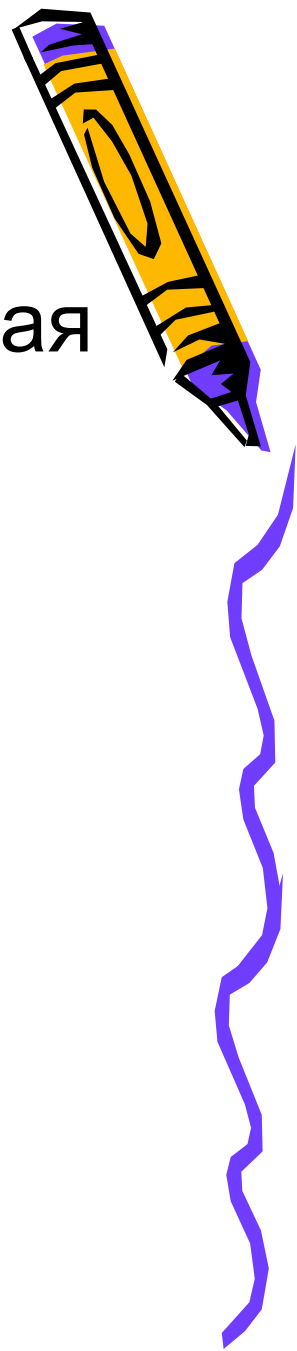
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

C , моль/л

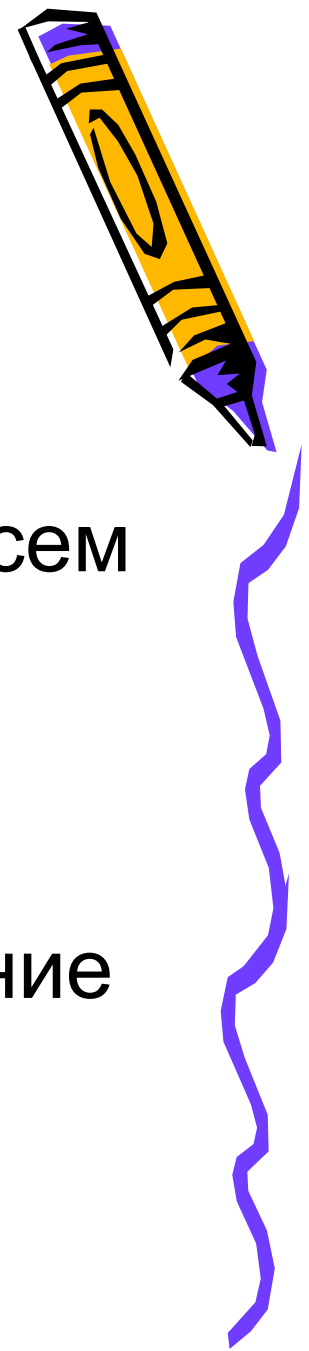


ПЯ:

- физическая сорбция: абсорбция, адсорбция, десорбция, капиллярная конденсация
- хемосорбция



*



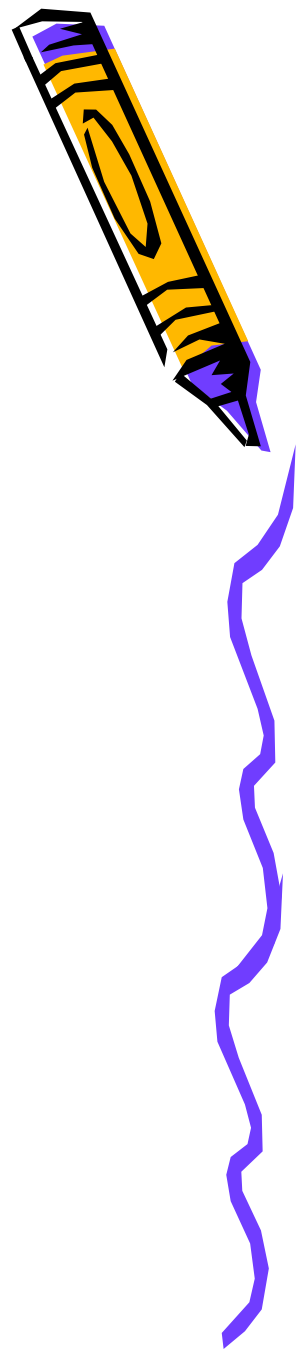
Сорбция – поглощение газов, паров или растворенных веществ (сорбатов) твердым телом или жидкостью (сорбентом)

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

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



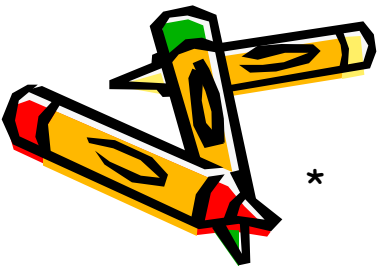
*



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

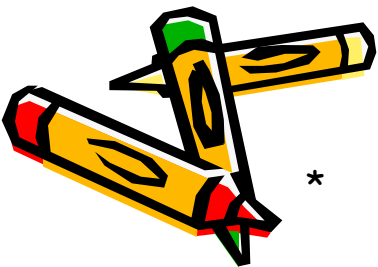
Хемосорбция – сорбция с образованием химических связей.

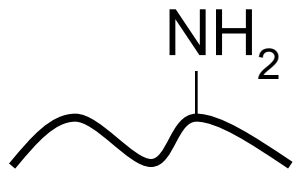
Десорбция – процесс обратный сорбции



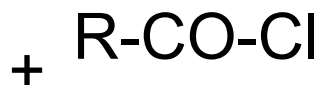
*

Метод хемосорбции используется для создания лекарственных форм с замедленным высвобождением активного вещества (обеспечивает равномерное высвобождение лекарственного вещества, позволяет уменьшить число приёмов лекарства).

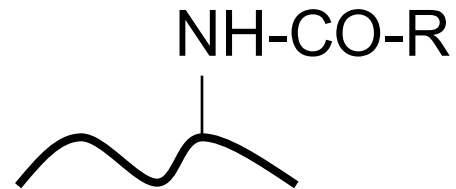




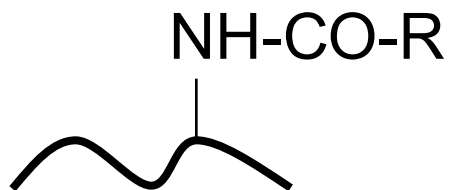
матрица



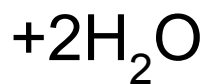
противовоспалительное
средство



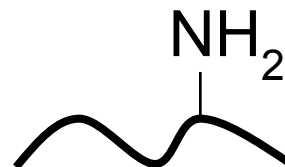
конъюгат лекарства



конъюгат лекарства



кишечник



матрица



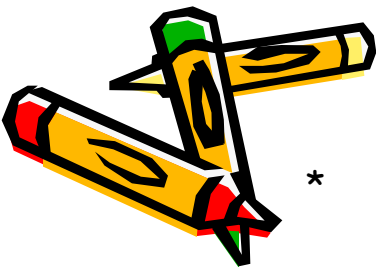
Освобожденное
лекарственное
средство



*

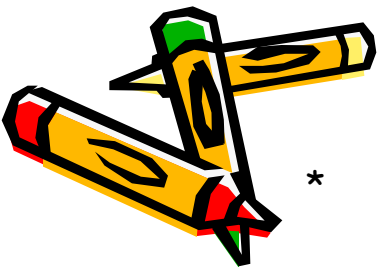
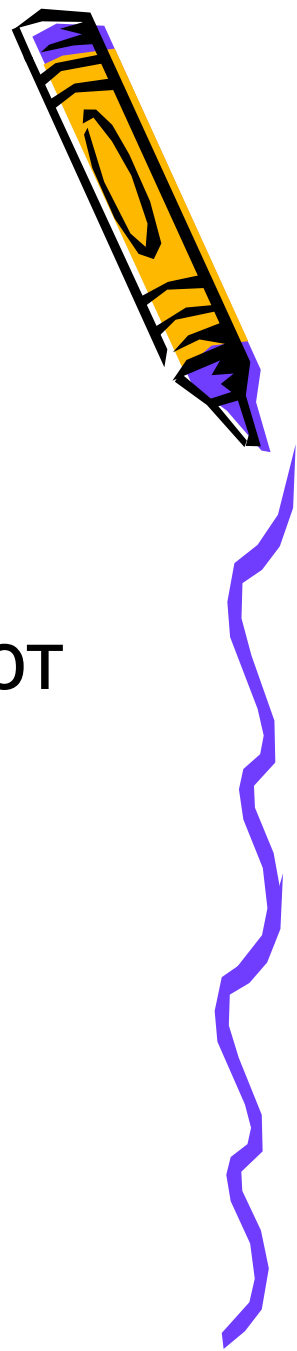
Адсорбция молекул на твердых адсорбентах зависит от:

1. природы адсорбента,
2. природы растворителя,
3. природы поглощаемого вещества,
4. концентрации раствора,
5. температуры.



гидрофильные адсорбенты
(силикагель, глины, пористые
стекла) поглощают полярные
вещества

гидрофобные адсорбенты (сажа,
активированный уголь) поглощают
неполярные вещества

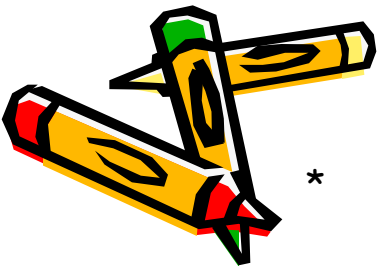
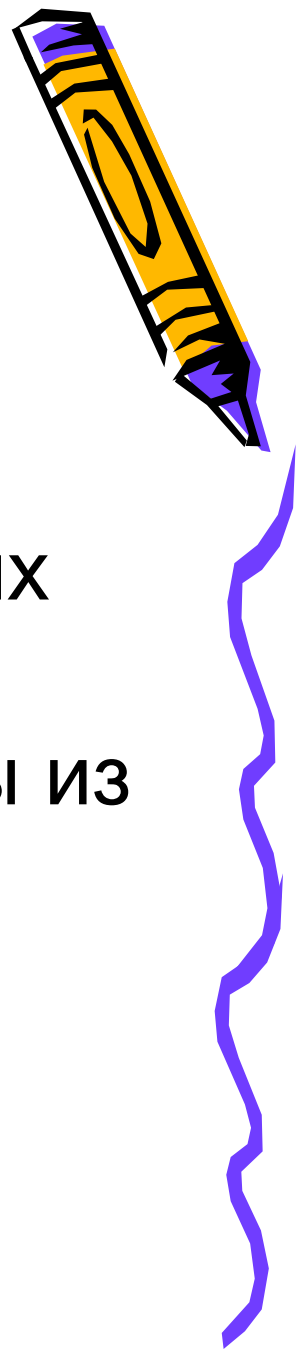


Влияние природы поглощаемого вещества определяется правилами:

- «подобное взаимодействует с подобным»,
- **правило Шилова**: чем больше растворимость вещества в данном растворителе, тем хуже оно адсорбируется на поверхности твердого адсорбента.



- **правило Ребиндера** (правило выравнивания полярностей контактирующих фаз): на полярных адсорбентах лучше адсорбируются полярные адсорбаты из малополярных растворителей; на неполярных адсорбентах – неполярные адсорбаты из полярных растворителей.

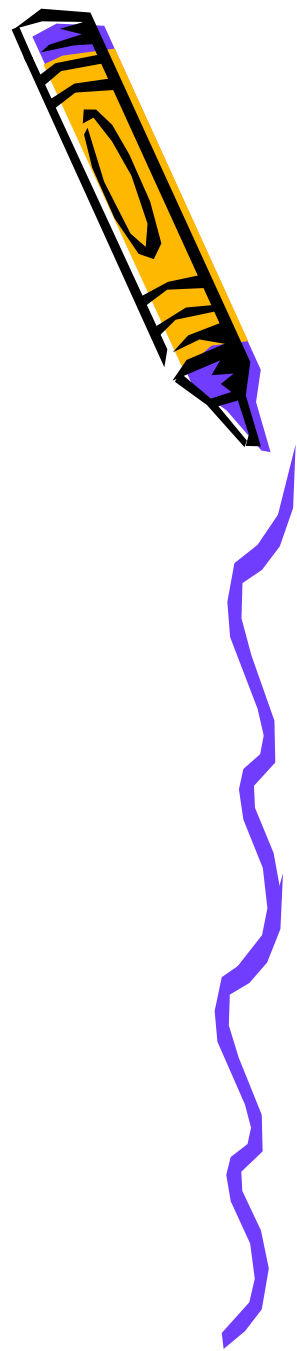


С повышением температуры адсорбция уменьшается.

Влияние концентрации растворенного вещества на процесс адсорбции из раствора при $T = \text{const}$ описывается уравнениями изотермы адсорбции:



*



- Изотерма адсорбции Гиббса

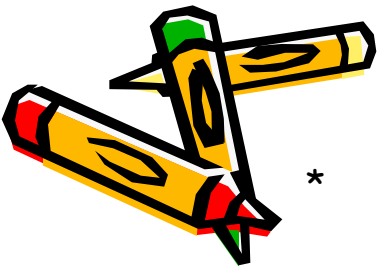
$$\Gamma = -\frac{C}{R \cdot T} \frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$$

- Изотерма адсорбции Френдлиха

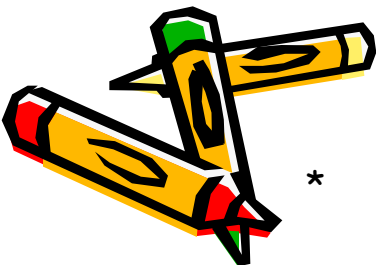
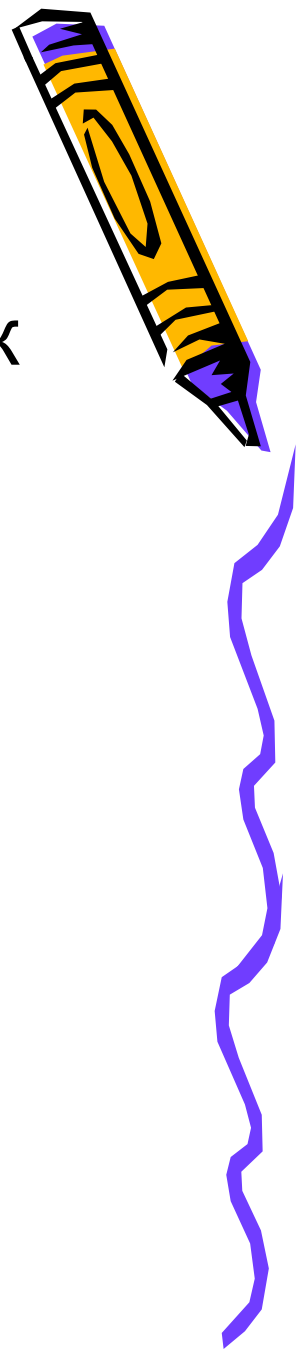
$$\Gamma = k \cdot C^n$$

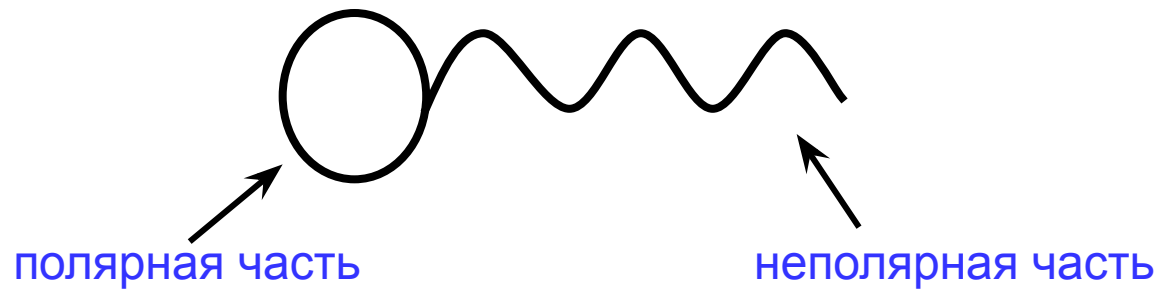
- Изотерма адсорбции Ленгмюра

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

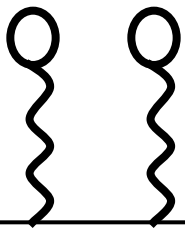


При адсорбции ПАВ полярный фрагмент всегда обращен к полярной (гидрофильной) фазе – к воде, силикагелю, а неполярный фрагмент – к неполярной (гидрофобной) фазе – активированному углю, маслу.





вода



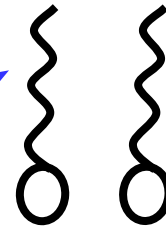
← полярная фаза

← неполярная фаза

→

→

бензол



активированный
уголь

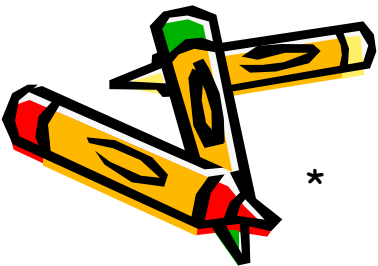
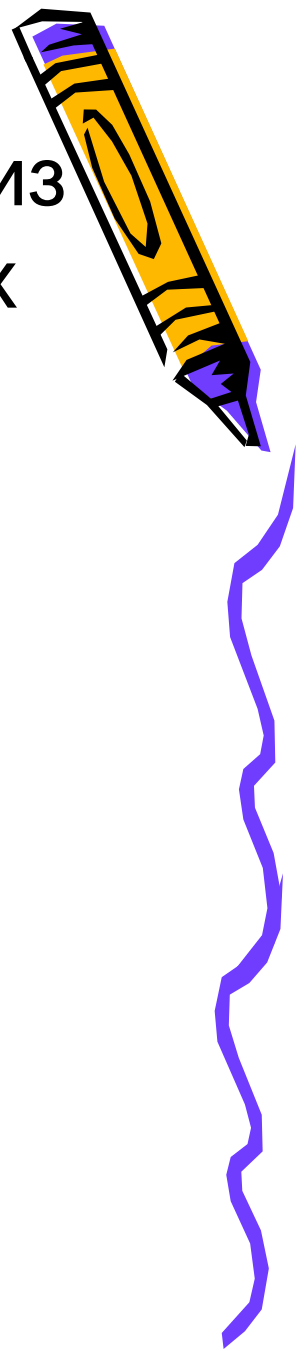
силикагель



*

Ионная адсорбция - адсорбция ионов из растворов электролитов на полярных адсорбентах.

Ионнообменная + избирательная

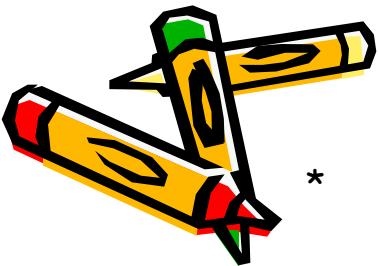
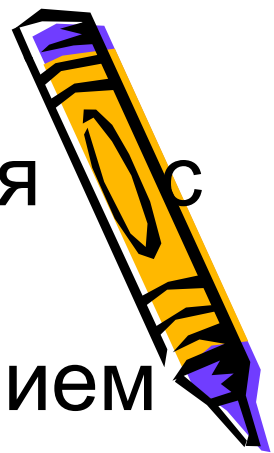


Особенности ионной адсорбции:

- на границе раздела фаз возникает ДЭС,
- скорость ионной адсорбции $<$ скорости молекулярной адсорбции;
- ионная адсорбция не всегда обратима (хемосорбция);



- адсорбируемость иона увеличивается с увеличением радиуса негидратированного иона и увеличением абсолютной величины заряда иона (исключение катион водорода);
- ионная адсорбция подчиняется правилу Панета-Фаянса.



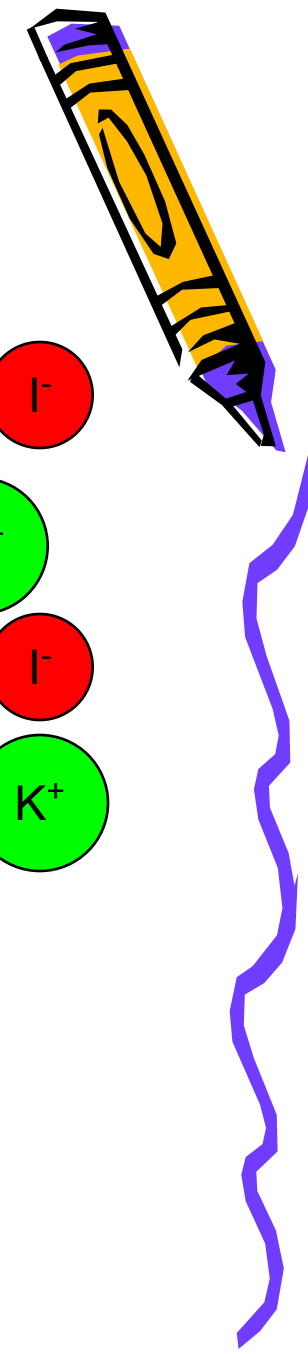
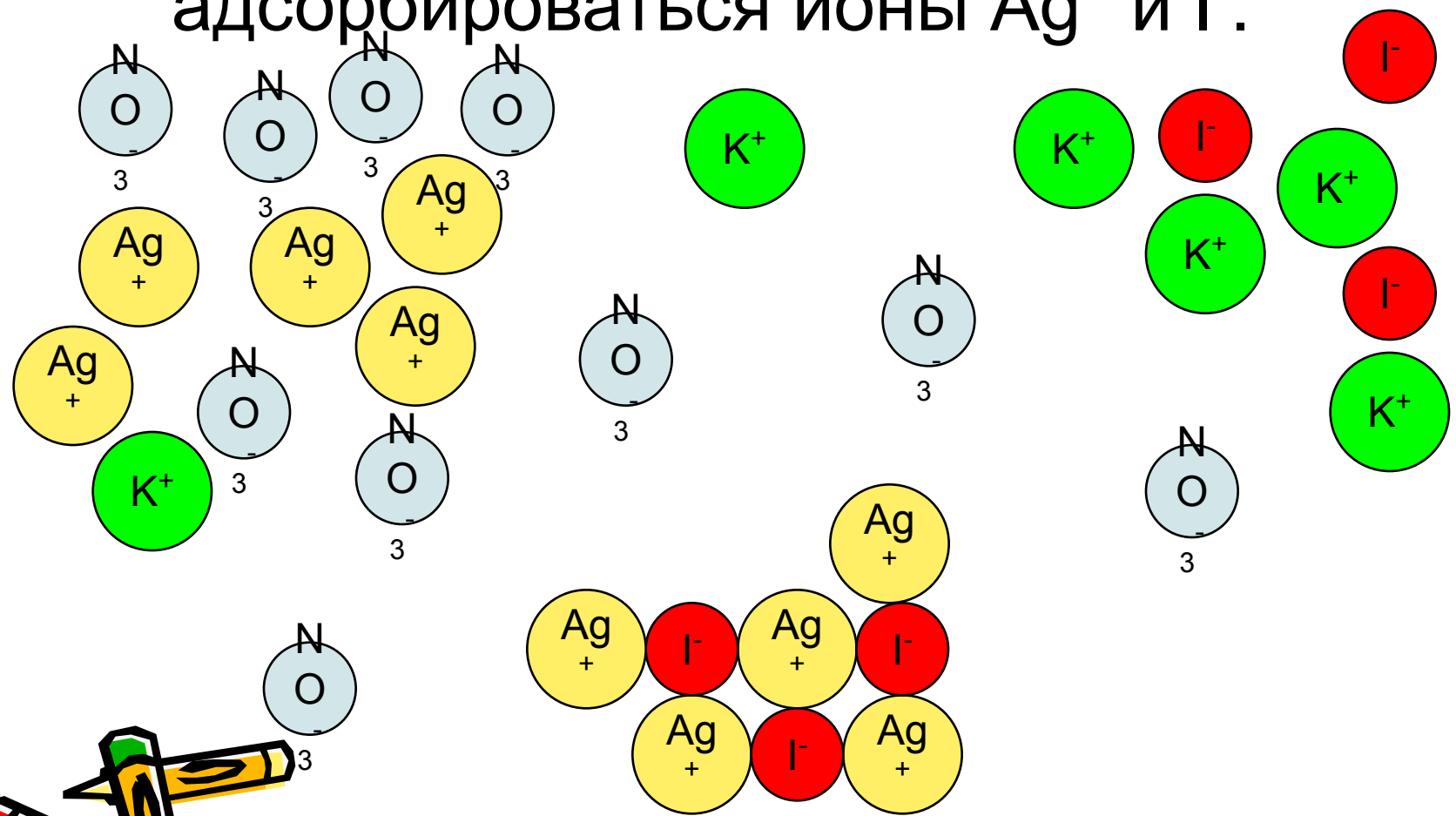
*

Правило Панета-Фаянса:

на поверхности кристалла преимущественно адсорбируются те ионы, которые входят в состав кристаллической решетки адсорбента или изоморфны им по строению и могут достроить кристаллическую решетку.

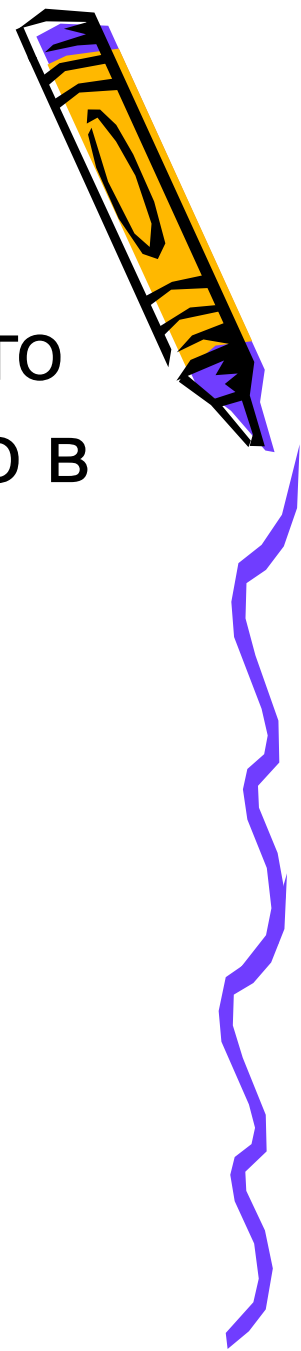


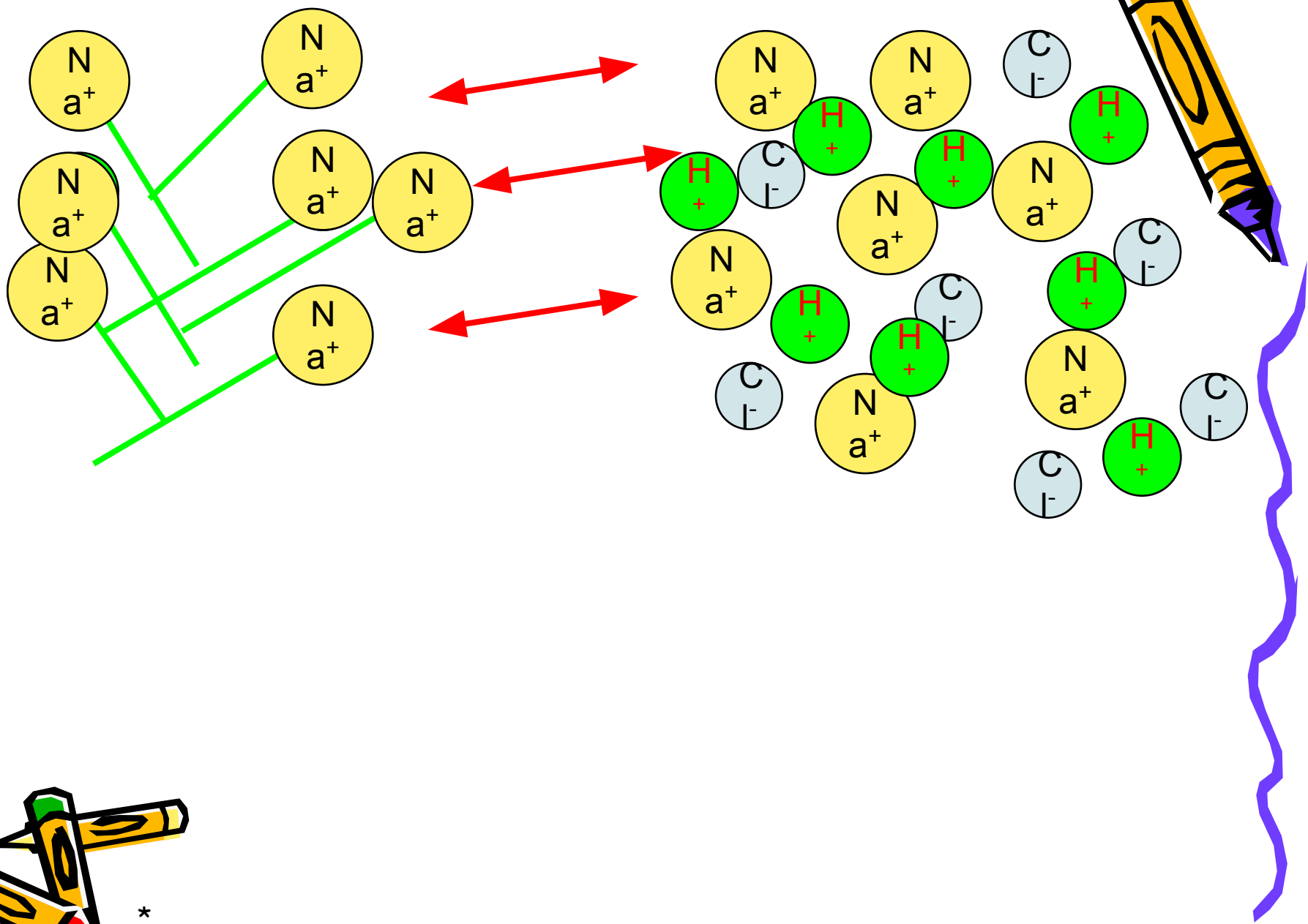
При добавлении к раствору AgNO_3 раствора KI на осадке AgI будут адсорбироваться ионы Ag^+ и I^- .



*

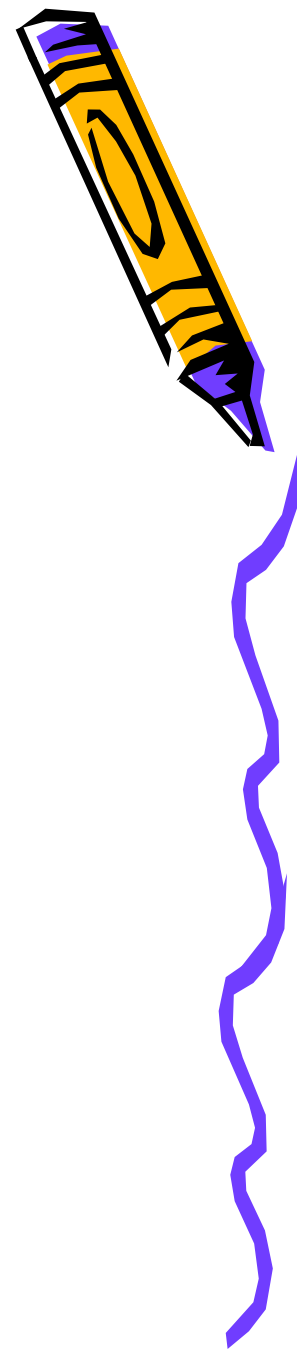
Ионообменная адсорбция (ИА) - процесс эквивалентного обмена собственных ионов нерастворимого адсорбента (ионита), посылаемого в раствор, на другие ионы того же знака, находящиеся в растворе.





Иониты = аниониты + катиониты

На ИА основана хроматография –
метод определения и разделения
веществ



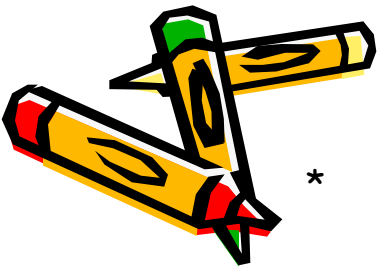
ИА используется для



- очистки воды,
- консервирования крови (удаление Ca^{2+}),
- беззондовой диагностики рН желудочного сока.

Аниониты –антацидные средства.

Катиониты –предупреждение и лечение отеков, связанных с декомпенсацией сердечной деятельности, предотвращение ацидоза и др.



*