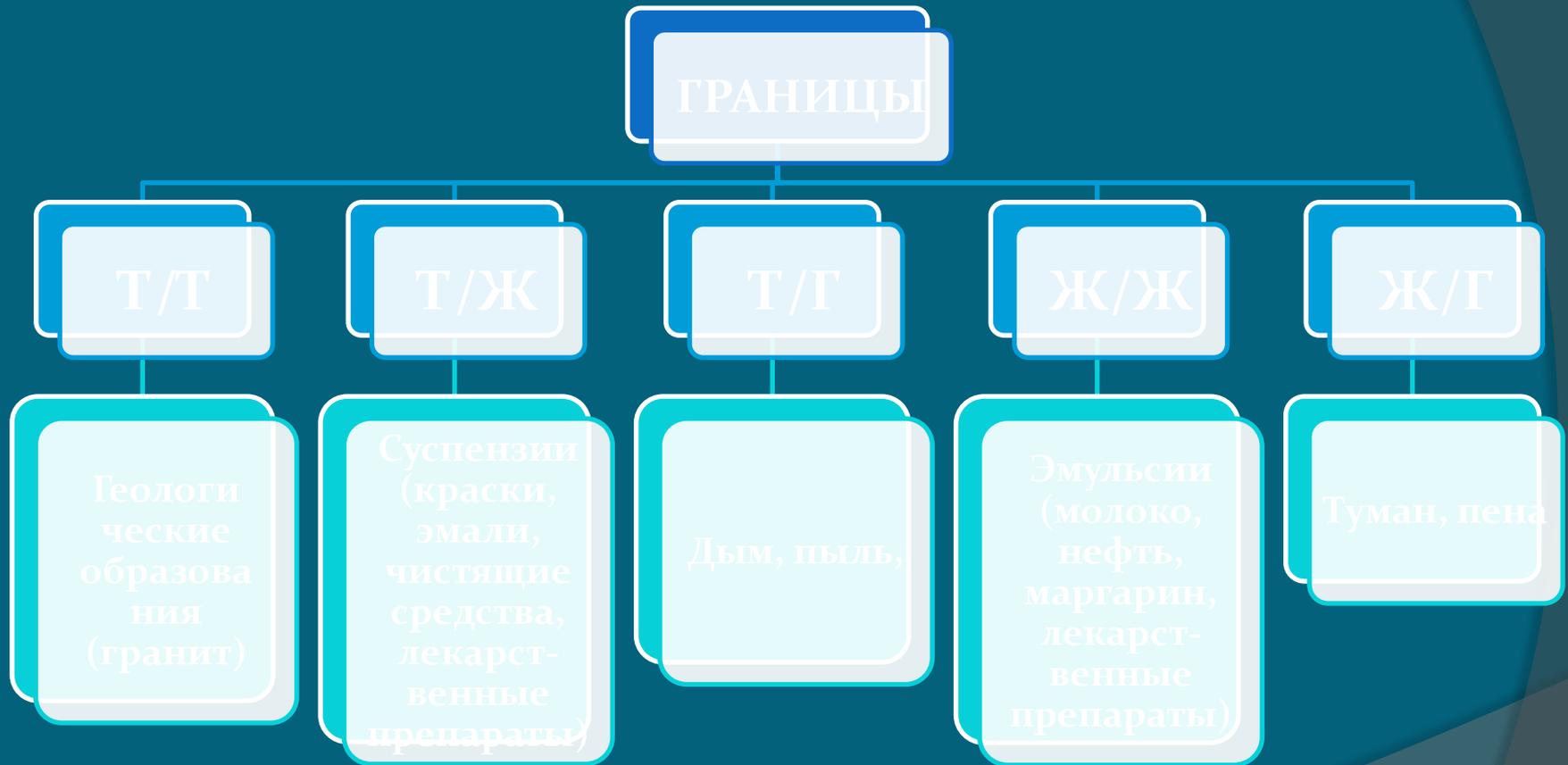


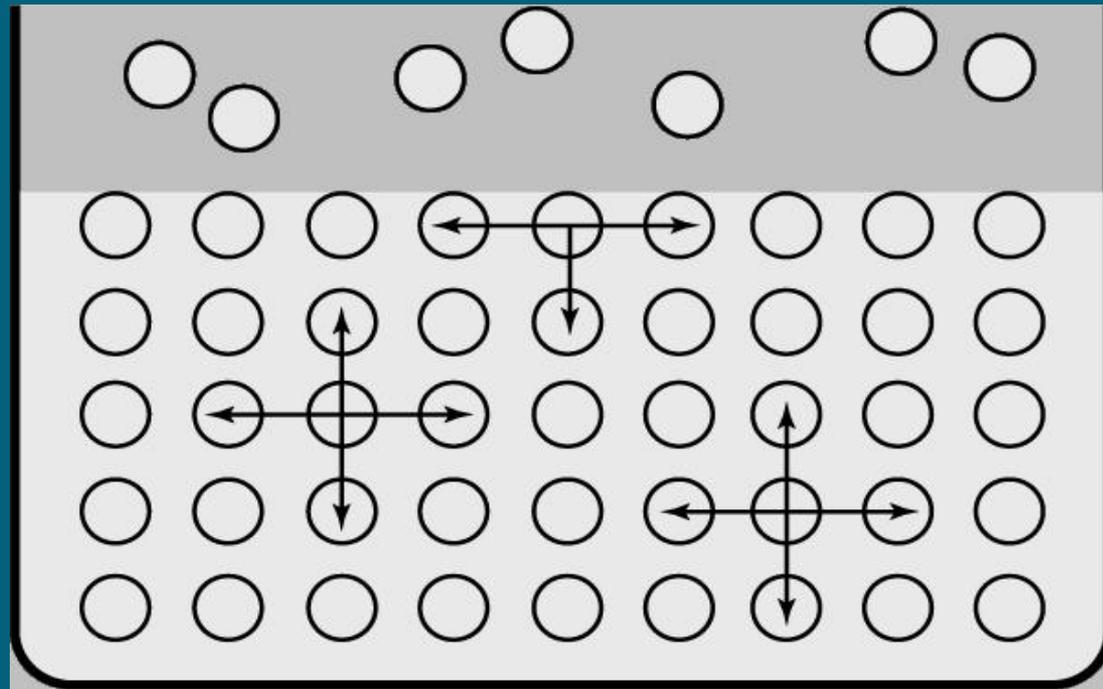
Термодинамически однородная по составу и свойствам часть термодинамической системы, отделенная от других фаз поверхностями раздела, на которых скачкообразно изменяются некоторые свойства системы называется **термодинамической фазой.**

ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ФАЗ



Внутри объема фазы любая единица структуры подобна другой, но на поверхности это условие не выполняется

$$\Delta G = \sigma S$$



АСИММЕТРИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СИЛ

Поверхностное натяжение (σ) – это удельная свободная поверхностная энергия приходящаяся на единицу межфазной поверхности (сила, отнесенная к единице длины, или работа, затрачиваемая на создание единицы площади поверхности раздела фаз при постоянной температуре), выражается в Дж/м²

$$\sigma = A/S$$

Поверхностное натяжение характеризует интенсивность межмолекулярных сил в конденсированной фазе.

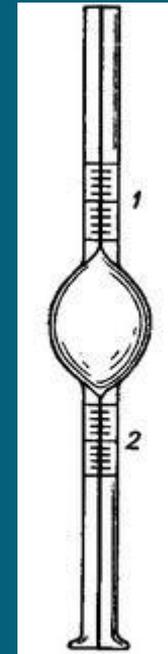
- Величина поверхностного натяжения чистой жидкости при данной температуре на данной границе раздела есть **величина строго определенная.**
- Величина поверхностного натяжения растворов зависит от
 - - природы растворителя,
 - - природы растворенного вещества,
 - - от концентрации раствора.

Методы измерения поверхностного натяжения

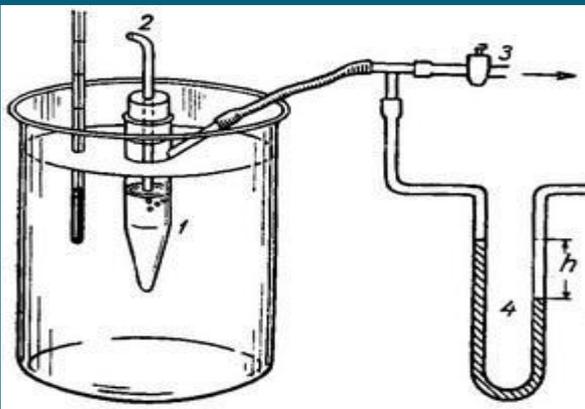
Сталагмометрический метод

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{\rho \cdot n_0}{\rho_0 \cdot n}$$

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{m \cdot n_0}{m_0 \cdot n}$$



Метод измерения капиллярного поднятия жидкости (метод Ребиндера)



$$\sigma = \frac{\sigma_0 \cdot p}{p_0}$$

Способность вещества понижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз называется **поверхностной активностью (g)**

$$g = - \Delta \sigma / \Delta c$$

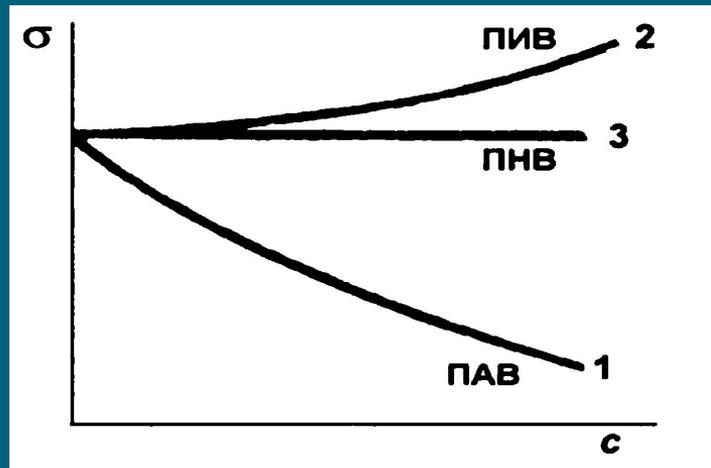
Правило Дюкло – Траубе

Поверхностная активность веществ одного и того же гомологического ряда возрастает приблизительно в 3–3,5 раза при увеличении углеводородной цепи на одну метиленовую группу (-CH₂-).

1) $d\sigma/dc < 0$

2) $d\sigma/dc > 0$

3) $d\sigma/dc = 0$



Поверхностно-неактивные вещества стремятся уйти с поверхности жидкости в объеме.

Поверхностно-активные вещества стремятся накапливаться в поверхностном слое.

Накопление вещества поверхностным слоем называется **адсорбцией**. Характерной особенностью всех поверхностно-активных веществ является их **дифильность**, то есть то, что они состоят из двух частей – **полярной группы** и **неполярного углеводородного или ароматического радикала**.

Изменение поверхностного натяжения на поверхностях клеток и органелл играет значительную роль в таких явлениях, как клеточное деление, фагоцитоз и пиноцитоз, амебоидное движение, изменение проницаемости клеточных мембран и др.

Статическое поверхностное натяжение крови человека значительно меньше динамического поверхностного натяжения.

Динамическое поверхностное натяжение плазмы крови подвержено значительным колебаниям при различных заболеваниях; наиболее резкое его изменение наблюдалось при анафилактическом шоке. Поверхностное натяжение плазмы крови организма больного опухолью ниже, чем в норме. С возрастом человека поверхностное натяжение сыворотки крови уменьшается.

Изменение поверхностного натяжения биологических жидкостей используется в диагностических целях.

Адсорбция - это явление концентрирования вещества на поверхности раздела фаз.

Адсорбент - вещество, на поверхности которого происходит адсорбция.

Адсорбат (адсорбтив) - это вещество, адсорбирующееся на поверхности адсорбента.

Поверхность, приходящаяся на 1 г адсорбента, называется **удельной поверхностью адсорбента** ($S_{уд}$).

Адсорбция происходит на поверхности раздела фаз

**газ/твердое тело,
раствор/твердое тело,
газ/жидкость,
жидкость/жидкость.**

Адсорбция бывает **мономолекулярная** (на поверхности раздела образуется слой адсорбата толщиной в одну молекулу) и **полимолекулярная** (на поверхности раздела образуется полимолекулярный слой адсорбата).

Типы адсорбционных взаимодействий

Физическая адсорбция

Молекулярная адсорбция

Обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия (Ван-дер-Ваальса), возникающими между частицами адсорбата и адсорбента

Прочность возникающих связей не более 25 кДж/моль

Теплота адсорбции менее 30-40 кДж/моль

Как правило обратима

Химическая адсорбция (хемосорбция)

Поглощение сопровождается химической реакцией

Обусловлена действием сил химического сродства, приводящих к химической связи (ионной, ковалентной)

Прочность связей достаточно велика, иногда достигает 800 кДж/моль

Теплота адсорбции более 40 кДж/моль

Может быть обратимой и необратимой

Часто при адсорбции газов образуется мономолекулярный слой.

При адсорбции на однородной поверхности концентрация адсорбата в любой точке поверхности **постоянна**.

Дж. Гиббс на основе второго закона термодинамики в 70-х гг. XIX в. вывел важное уравнение, связывающее величину адсорбции со способностью растворённого вещества изменять поверхностное натяжение раствора

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

- ⊙ Γ – количество адсорбированного вещества, моль/м²;
- ⊙ c – молярная концентрация растворённого вещества, моль/дм³;
- ⊙ T – температура, при которой происходит адсорбция;
- ⊙ R – газовая постоянная;
- ⊙ σ – поверхностная активность

1. $\Gamma > 0$, если $d\sigma/dC < 0$

Т.е. положительная адсорбция всегда наблюдается при уменьшении поверхностного натяжения с ростом концентрации адсорбата на поверхности раздела фаз (ПАВ).

2. $\Gamma < 0$, если $d\sigma/dC > 0$

Адсорбция отрицательна (ПИВ).

3. $\Gamma = 0$ при $d\sigma/dC = 0$

Адсорбция вещества отсутствует (ПНВ).

1.Изотерма Генри

При малых давлениях
(концентрациях) адсорбата
величина адсорбции
пропорциональна давлению или
концентрации адсорбата:

$$G = kP \quad \text{или} \quad G = kC .$$

2. Изотерма Ленгмюра.

Адсорбция бывает **нелокализованная** (молекулы адсорбата могут свободно перемещаться вдоль поверхности адсорбента).

Локализованная адсорбция - это химическая или сильная физическая адсорбция, при которой адсорбированная молекула прочно связана с адсорбентом и не может перемещаться вдоль поверхности.

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{\epsilon P}{1 + \epsilon P}$$

Адсорбция из раствора описывается уравнением Ленгмюра вида

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

Адсорбция растворённого в жидкости вещества на твёрдом адсорбенте

Различают молекулярную и ионную адсорбцию. **Молекулярная** адсорбция – это адсорбция из растворов неэлектролитов (или очень слабых электролитов). При молекулярной адсорбции вещество адсорбируется на поверхности твёрдого тела в виде молекул.

Особенности молекулярной адсорбции: наряду с растворённым веществом адсорбируются молекулы растворителя. Поэтому для адсорбции растворённого вещества его молекулы должны вытеснять с поверхности молекулы растворителя.

На молекулярную адсорбцию влияют:

- равновесная концентрация растворённого вещества;
- природа растворителя;
- природа адсорбента;
- природа растворённого вещества;
- температура, время адсорбции.

Большое влияние оказывает на адсорбцию соотношение полярностей адсорбента и растворителя. Это выражается **правилом уравнивания полярностей Ребиндера**

Величина адсорбции растворенного вещества тем больше, чем больше разность полярностей между адсорбентом и растворителем.

$$\Gamma = \frac{X}{m} = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}, \text{ МОЛЬ/Г}$$

C_0 и C_p – соответственно молярная концентрация до и после адсорбции, моль/л;

Γ – количество адсорбированного вещества, приходящееся на 1 г адсорбента;

m – масса адсорбента, г;

V – объём раствора, из которого идёт адсорбция, л.

Ионнообменная адсорбция

В случае ионной адсорбции один из ионов часто адсорбируется избирательно.

Правила избирательной адсорбции были сформулированы **Песковым и Фаянсом**:

1. На поверхности твердого адсорбента преимущественно адсорбируются ионы, имеющие с этим адсорбентом общую атомную группировку.
2. Если поверхность адсорбента имеет заряд, то, преимущественно, будут адсорбироваться ионы с противоположным зарядом, а также ионы, образующие с поверхностью нерастворимые соединения.

Особенности ионной адсорбции:

- Адсорбируются заряженные частицы (ионы), а не молекулы.
- Адсорбция происходит только на полярных адсорбентах, поэтому её часто называют полярной адсорбцией.
- Адсорбция сопровождается образованием двойного электрического слоя (ДЭС).
- Адсорбция является избирательной, т.е. на каждом данном адсорбенте катионы и анионы адсорбируются неодинаково.
- В основе ионной адсорбции лежат химические силы, и она чаще всего кинетически необратима.
- Для ионной адсорбции характерно явление обменной адсорбции.

Хроматография (от др. –греч. χρῶμα — цвет) — динамический сорбционный метод разделения и анализа смесей веществ, а также изучения физико-химических свойств веществ. Основан на распределении веществ между двумя фазами — неподвижной (твёрдая фаза или жидкость, связанная на инертном носителе) и подвижной (газовая или жидкая фаза, элюент).

Качественный хроматографический анализ, т.е. идентификация вещества по его хроматограмме, может быть выполнен сравнением хроматографических характеристик, чаще всего удерживаемого объема (т.е. объема подвижной фазы, пропущенной через колонку от начала ввода смеси до появления данного компонента на выходе из колонки), найденных при определенных условиях для компонентов анализируемой смеси и для эталона.

Количественный хроматографический анализ проводят обычно на хроматографе. Метод основан на измерении различных параметров хроматографического пика, зависящих от концентрации хроматографируемых веществ – высоты, ширины, площади и удерживаемого объема или произведения удерживаемого объема на высоту пика.

В количественной газовой хроматографии применяют методы абсолютной градуировки и внутренней нормализации, или нормировки. Используется также метод внутреннего стандарта.

В современной хроматографии для разделения веществ, кроме молекулярной адсорбции, используют и другие физико-химические явления. Имеется несколько классификаций, основанных на различных принципах. Общепринятыми являются следующие:

-По агрегатному состоянию применяемых фаз. Согласно этой классификации хроматографию подразделяют на газовую и жидкостную. Газовая включает **газо-жидкостную** и **газо-адсорбционную** хроматографию. Жидкостная хроматография подразделяется на **жидкостно – жидкостную**, **жидкостно – адсорбционную** и **жидкостно – гелевую**. Первое слово в этой классификации характеризует агрегатное состояние подвижной фазы.

-По механизмам разделения, т.е. по характеру взаимодействия между сорбентом и сорбатом. По этой классификации хроматографию подразделяют на следующие виды:

1. адсорбционная хроматография – разделение основано на различии в адсорбируемости разделяемых веществ твердым адсорбентом;

2. распределительная хроматография – разделение основано на различии в растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе (газовая хроматография) и на различии в растворимости разделяемых веществ в подвижной и неподвижной жидких фазах;

3. ионообменная хроматография – разделение основано на различии в способности разделяемых веществ к ионному обмену;

4. проникающая хроматография – разделение основано на различии в размерах или формах молекул разделяемых веществ, например, при применении молекулярных сит (цеолитов);

5. осадочная хроматография – разделение основано на образовании различных по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом;

6. адсорбционно-комплексобразовательная хроматография – разделение основано на образовании координационных соединений различной прочности в фазе или на поверхности адсорбента.

Применение адсорбционных процессов в медицине

Адсорбция лежит в основе клинического анализа крови на СОЭ (скорость оседания эритроцитов). Так, при инфекционных заболеваниях в крови происходит обменная адсорбция: вместо ионов электролитов поверхность эритроцитов занимают молекулы белков. При этом заряд эритроцитов понижается и они быстрее объединяются и оседают.

Адсорбционная терапия применяется для удаления токсинов и вредных веществ из пищеварительного тракта. Такие адсорбенты, как гидроксид алюминия, оксид магния, фосфат алюминия, входят в состав препаратов **альмагель**, **фосфалюгель**. **Активированный уголь** давно применяется как адсорбент газов (при метеоризме), токсинов (при пищевых токсикоинфекциях), алкалоидов и тяжелых металлов (при отравлениях).

Хорошей адсорбирующей способностью обладает **клетчатка**. Содержание клетчатки у больных сахарным диабетом должно быть не меньше 25 г/1000 ккал: клетчатка замедляет всасывание сахаров, компенсируя повышение концентрации глюкозы в плазме после приема пищи.

На основе **оксида кремния** создан неселективный полифункциональный энтеросорбент – **«полисорб»**. Его применяют для выведения из организма патогенных бактерий и их токсинов, пищевых аллергенов, солей тяжелых металлов, радионуклидов, этанола, а также ядов различного происхождения.

«Жизнь – это особая коллоидная система, это особое царство природных вод» (В.И. Вернадский).

Дисперсные системы, в частности коллоидные растворы, широко распространены в природе. Дисперсными являются все живые системы. Биологические жидкости, кровь, лимфа, спинномозговая жидкость представляют собой коллоидные системы, в которых белки, холестерин, гликоген, фосфаты, липиды и другие вещества находятся в коллоидном состоянии. В настоящее время особый интерес представляет разработка моделей клеток, живых мембран, нервных волокон, действующих по законам коллоидной химии.

Дисперсные системы – системы, состоящие из частиц одной фазы, распределенных в другой.

То вещество, которое присутствует в меньшем количестве и распределено в объеме другого, называют **дисперсной фазой**. Она может состоять из нескольких веществ.

Вещество, присутствующее в большем количестве, в объеме которого распределена дисперсная фаза, называют **дисперсионной средой**. Между ней и частицами дисперсной фазы существует поверхность раздела, поэтому дисперсные системы называют гетерогенными (неоднородными).

И дисперсионную среду, и дисперсную фазу могут представлять вещества, находящиеся в различных агрегатных состояниях — **твердом, жидком и газообразном**.

Признаки дисперсной системы

1. Гетерогенность

2. Дисперсность

С уменьшением размера частиц при дроблении вещества увеличивается дисперсность, удельная поверхность, и, как следствие, уменьшается термодинамическая устойчивость системы

Классификация дисперсных систем

По дисперсности, т.е. по размерам частиц дисперсной фазы

ДС

Истинные
растворы

Меньше
 10^{-7} см

Колло-
идные
системы
(золи)

10^{-7} - 10^{-5}
см

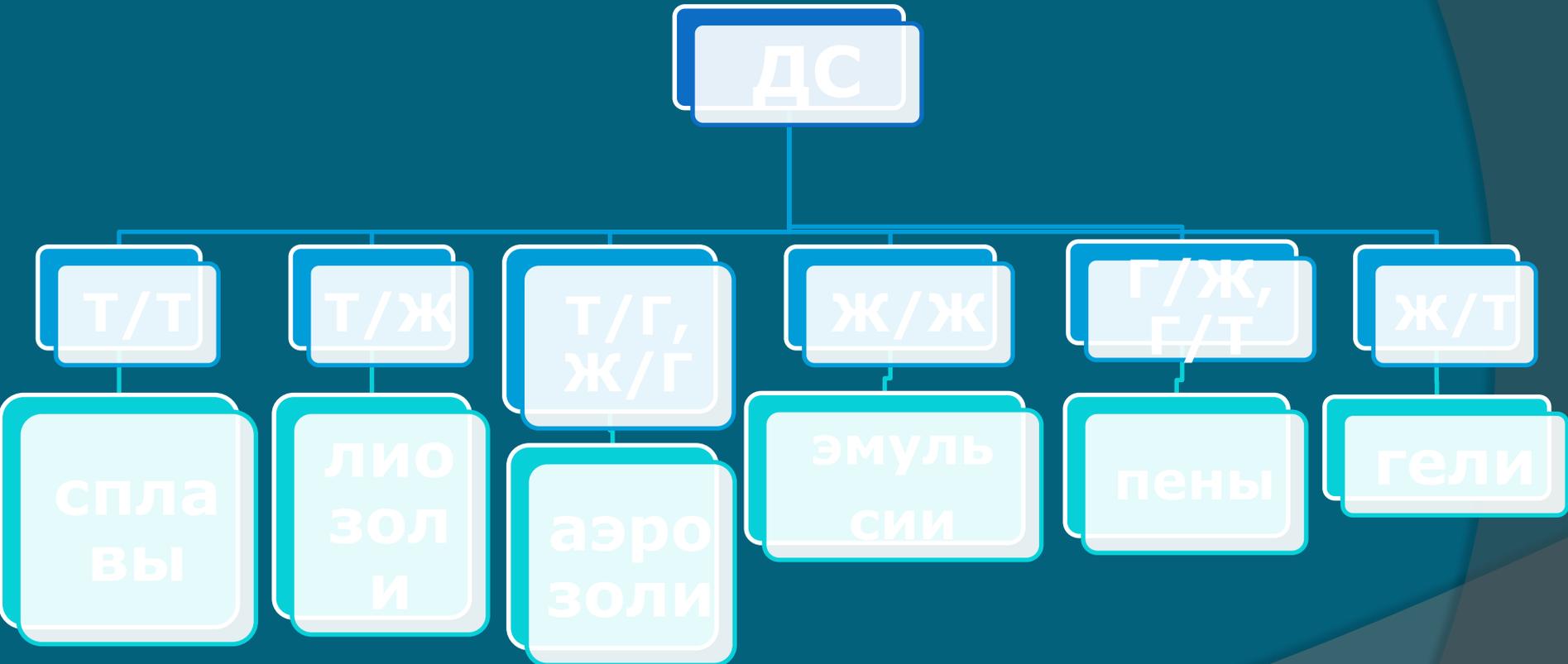
Микро-
гетеро-
генные
системы

10^{-5} - 10^{-3} см

Грубо-
диспер-
сные
системы

Больше
 10^{-3} см

По агрегатному состоянию дисперсионной среды



По взаимодействию между частицами дисперсионной среды

1. Свободнодисперсные: частицы дисперсной фазы не связаны друг с другом, находятся на большом расстоянии одна от другой и могут свободно перемещаться в дисперсионной среде

2. Связнодисперсные: частицы дисперсной фазы связаны друг с другом межмолекулярными силами и не способны к взаимному перемещению

По межфазному взаимодействию

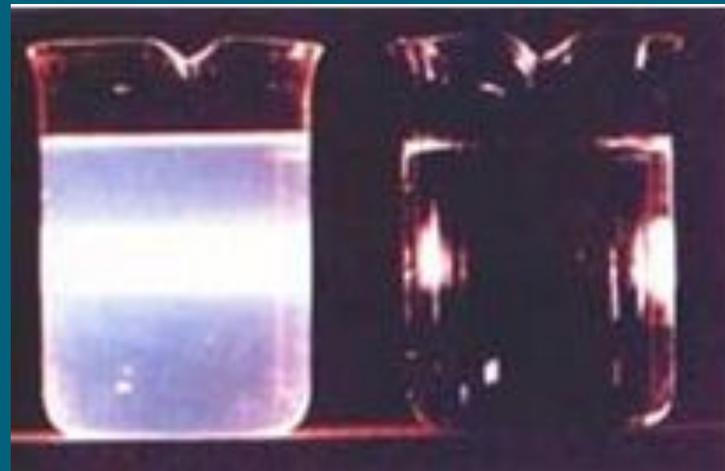
- 1. Лиофобные** – слабое взаимодействие вещества дисперсной фазы со средой (лиозоли, аэрозоли, эмульсии, пены)
- 2. Лиофильные** – сильное межмолекулярное взаимодействие веществ фазы и среды с образованием сольватных оболочек из молекул вещества дисперсионной среды (мыла, глины)

Переход коллоидной системы из свободнодисперсного состояния в связнодисперсное – **гелеобразование**, образующиеся при этом структурированные коллоидные системы – **гели**.

Перевод геля в золь при добавлении электролита-стабилизатора – **пептизация**.

Свойства коллоидных растворов

1. Все коллоидные растворы способны рассеивать свет, т.е. опалесцировать. При наблюдении сбоку виден ярко светящийся конус (конус Тиндаля), что указывает на неоднородность коллоидных растворов.



2. Диффузия частиц в к.р. протекает медленно.

3. К.р. имеют низкое осмотическое давление.

Два последних свойства указывают на относительно крупные по сравнению с молекулами или ионами размеры коллоидных частиц.

4. К.р. способны к диализу. Т.е. с помощью полупроницаемой перегородки (мембраны) могут быть отделены от растворенных в них низкомолекулярных веществ, которые проходят через поры мембраны в отличие от крупных коллоидных частиц.

5. В отличие от истинных растворов к.р. неустойчивы.

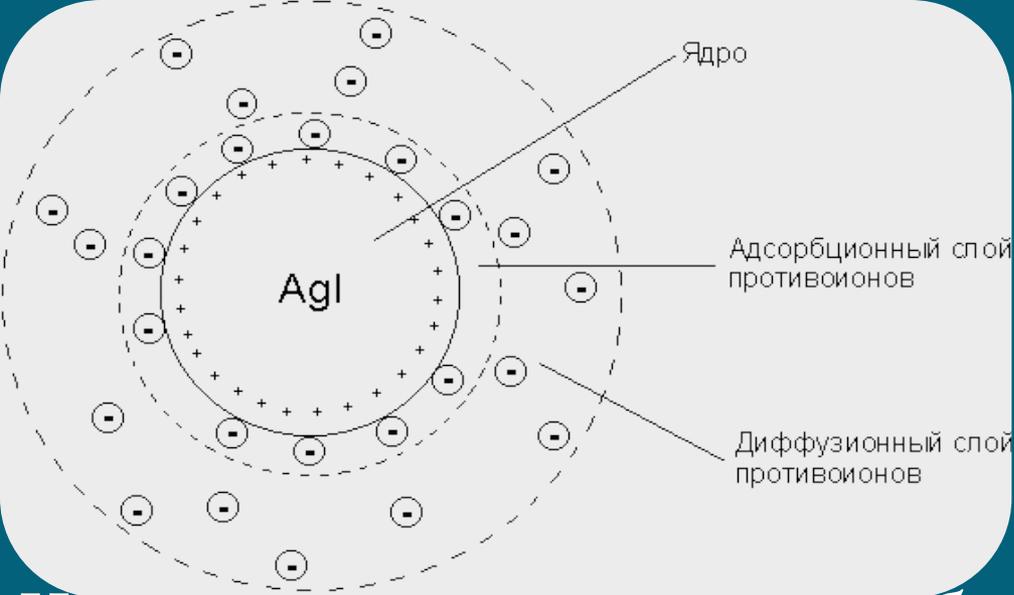
6. К.р. обнаруживают явление электрофореза, т.е. перенос коллоидных частиц в электрическом поле к тому или иному электроду.

Строение коллоидной частицы

Для образования коллоидных частиц необходимо три условия:

- Дисперсная фаза не должна растворяться в дисперсной среде
- Дисперсность частиц должна быть от 1-100 нм.
- Наличие электролита-стабилизатора.

Твердые частицы коллоидных систем называются **мицеллами**.



Ядро (агрегат), состоящее из большого числа атомов или молекул нерастворимого в растворителе вещества, имеющего кристаллическое строение.

На поверхности ядра адсорбируются ионы электролита-стабилизатора, которые могут достроить кристаллическую решетку этой частицы».

Адсорбирующиеся ионы определяют знак и величину поверхностного потенциала и называются **потенциалопределяющими ионами (ПОИ)**. Вокруг ПОИ располагается часть противоионов электролита – стабилизатора, образующих вместе с ПОИ **адсорбционный слой**.

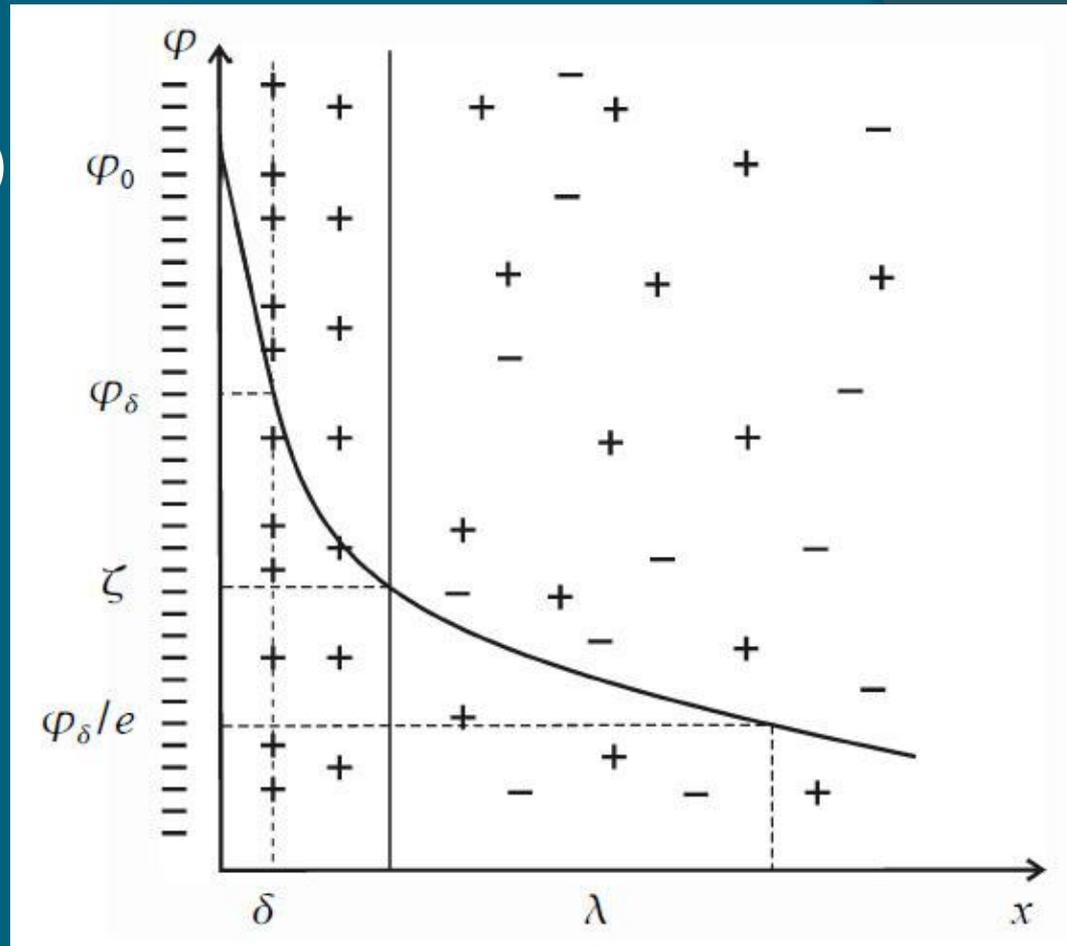
Ядро и адсорбционный слой составляют **гранулу**. Остальные противоионы, не вошедшие в адсорбционный слой, образуют **диффузный слой мицеллы**.

Двойной электрический слой (ДЭС)

ДЭС – это слой, возникающий на границе твердой и жидкой фазы мицеллы, состоящей из пространственно разделенных электрических зарядов противоположного знака.

Электрические свойства коллоидных систем определяются наличием ДЭС.

Твердая фаза
Потенциалобразующие ионы
Адсорбционный слой
противоионов
противоионов
(слой по Гельмгольцу)
Диффузный слой
противоионов
(слой по Гуи)

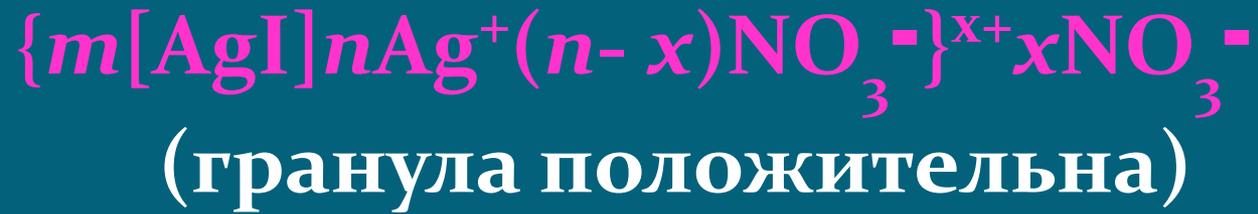




г р а н у л а



м и ц е л л а



Седиментация - это явление оседания частиц достаточно большой массы под действием гравитационного поля.

Грубодисперсные системы (пыль или суспензия песка в воде) кинетически неустойчивы и седиментируют.

Высокодисперсные системы (смеси газов, истинные растворы) обладают высокой кинетической устойчивостью.

Коллоидные системы (аэрозоли, лиозоли) занимают промежуточное положение.

В них частицы представляют собой агрегаты молекул, т.е. крупнее отдельных молекул, но мельче частиц грубо дисперсной системы.

Устойчивость коллоидных систем

Дисперсные системы в отличие от истинных растворов являются **термодинамически неустойчивыми**.

Под **устойчивостью дисперсных систем** понимают способность их сохранять свое состояние и свойства в течение времени.

1. Кинетическая (седиментационная) устойчивость – это способность дисперсных частиц оставаться во взвешенном состоянии.

2. Агрегативная устойчивость – это способность частиц дисперсной фазы противостоять их слипанию (агрегации).

3. Конденсационная устойчивость – способность дисперсных систем сохранять неизменной с течением времени удельную поверхность.

Факторы, определяющим кинетическую устойчивость

- степень дисперсности коллоидных частиц
- броуновское движение
- вязкость дисперсной среды
- разность плотностей дисперсных фаз и среды.

Наибольшее влияние на скорость осаждения коллоидных частиц имеет степень их дисперсности. Чем меньше размер частиц, тем больше кинетическая устойчивость.

Факторы, определяющие агрегативную устойчивость

- Наличие у коллоидных частиц одноименных зарядов, что мешает им соединиться в крупные агрегаты
- наличие вокруг мицеллы сольватных оболочек, состоящих из прочно связанных молекул растворителя, обладающих значительной упругостью. Это состояние получило название расклинивающего давления (действует на расстоянии 10^{-5} см).

Коагуляция коллоидных систем

Нарушение агрегативной устойчивости коллоидной системы в сторону укрупнения частиц за счет их слипания под влиянием молекулярных сил притяжения называется **коагуляцией (от лат. сгущение, свёртывание)**.

Коагуляцию коллоидов могут вызывать:

- электролиты,
- изменения температуры,
- механические воздействия,
- изменение состава дисперсионной среды,
- электрический ток и др.

Электролитная коагуляция

Основные правила коагуляции:

1. Все электролиты могут вызвать коагуляцию. Но коагулирующим действием обладает только тот ион, который противоположен заряду гранулы

2. Коагуляцию вызывает только определенная концентрация электролита.

Минимальная концентрация электролита, вызывающая быструю коагуляцию, называется **порогом коагуляции (ПК)**.

ПК выражается обычно в миллимолях на литр коллоидного раствора. Порог коагуляции зависит от природы электролита и от валентности коагулирующего иона и вычисляют по формуле:

$$C_{\text{ПК}} = \frac{C_{\text{эл-та}} \cdot V_{\text{эл-та}}}{V_{\text{золя}} + V_{\text{эл-та}}}$$

Величина ПК зависит от величины заряда иона-коагулятора. Чем выше его валентность, тем меньшая концентрация электролита соответствует порогу коагуляции. Это **правило Шульца – Гарди**.

Порог коагуляции обратно пропорционален шестой степени электрического заряда ионов-коагуляторов

$$\gamma_c = k/Z^6, \quad k - \text{коэффициент.}$$

То есть, значения порогов коагуляции для одно-, двух-, и трехвалентных ионов как

$$1 : (1/2)^6 : (1/3)^6 = 1 : 1/64 : 1/729 = 729 : 11 : 1.$$

3. Коагулирующая способность ионов одинаковой зарядности увеличивается с возрастанием радиуса иона.

4. Коагулирующее действие электролита не сводится только к сжатию диффузного слоя. Одновременно протекает избирательная адсорбция на коллоидной частице тех ионов электролита, которые имеют заряд, противоположный грануле.

Методы получения коллоидных систем

I. Диспергирование – дробление крупных частиц грубодисперсных систем до коллоидной степени дисперсности

1. Механическое – раздавливание, дробление, растирание крупных частиц суспензий, эмульсий, порошков
2. Ультразвуковое
3. Электрическое
4. Пептизация

II. Конденсация – соединение атомов, ионов или ионов истинного раствора в агрегаты коллоидных размеров

1. Конденсация паров
2. Замена растворителя
3. Различные химические реакции

Очистка коллоидных систем

Низкомолекулярные примеси влияют на свойства системы, поэтому золи приходится очищать с помощью диализа, электродиализа и ультраfiltrации.

Диализ (от греч – отделение) – это удаление с помощью мембран низкомолекулярных соединений из коллоидных растворов, также растворов ВМС.

Если диализ проводят в электрическом поле, то этот процесс называют **электродиализом**.

Часто диализ проводят при повышенном давлении во внутренней камере. Этот метод называют **ультраfiltrацией**.

Основаны на способности молекул разных размеров или ионов проходить через полупроницаемые мембраны.

Значение коллоидных систем

Многие пищевые продукты, такие как, молоко, сметана, майонез, масло, зефир, пастила, бульон, желе и т.д. представляют собой коллоидные системы.

Человек – это ходячий коллоид. Мышечные волокна и нервные клетки, клеточные мембраны, волокна, гены, вирусы, кровь – это коллоидные образования.

Многие лекарственные препараты являются коллоидными системами.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ