



**ОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ  
КАФЕДРА ХИМИИ**

## **Поверхностные явления**

- 1. Поверхностные явления. Основные понятия.**
- 2. Адсорбция на жидких адсорбентах. Поверхностно-активные вещества.**
- 3. Адсорбция на твердых адсорбентах.**
- 5. Электролитная адсорбция.**
- 6. Ионообменная адсорбция.**

**Лектор: Ирина Петровна Степанова, доктор биологических наук, профессор, зав. кафедрой химии**

# Медико-биологическое значение темы

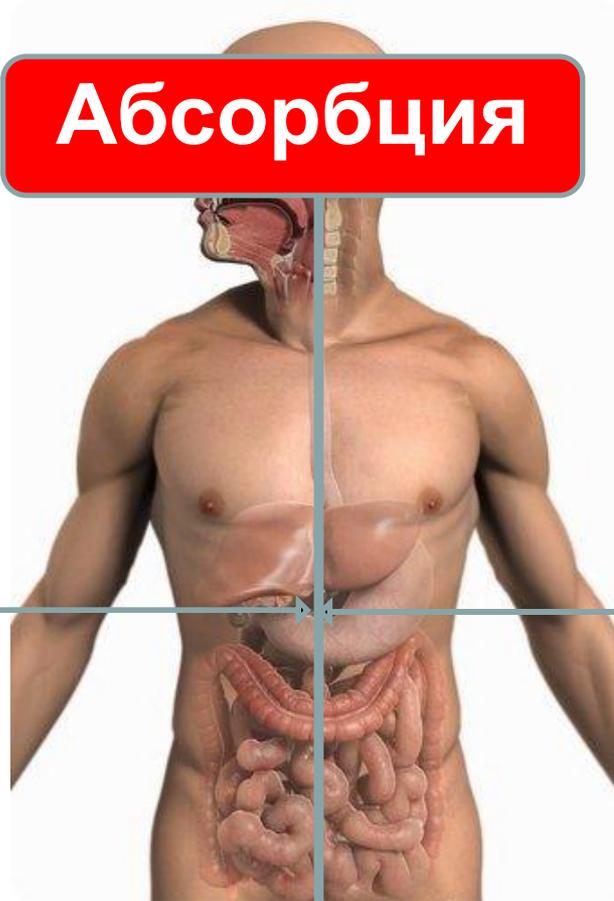
Усвоение  
питательных и  
лекарственных  
веществ

**Абсорбция**

**Метаболизм**

**Распреде-  
ление**

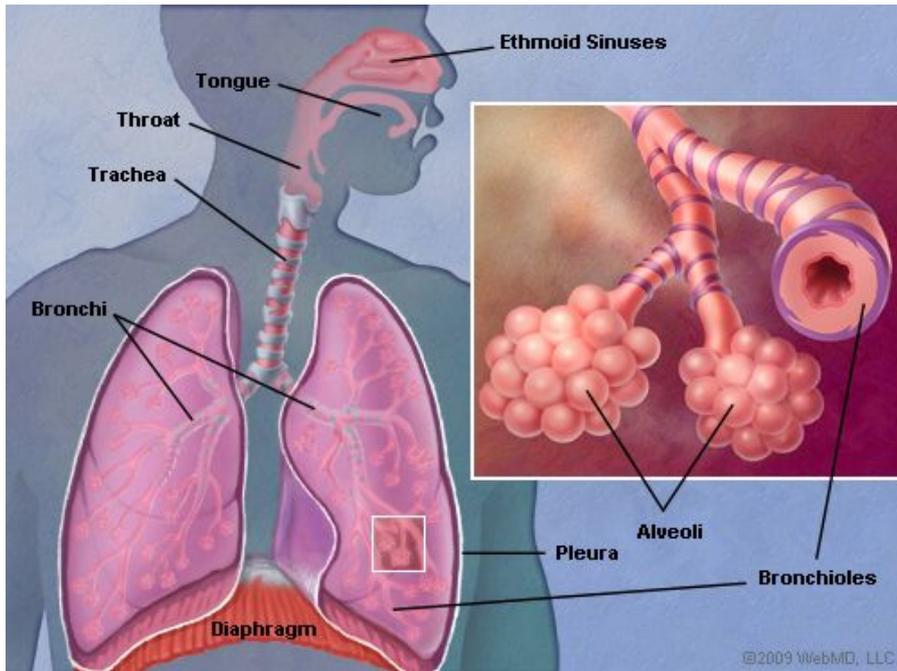
**Экскреция**



# Медико-биологическое значение темы

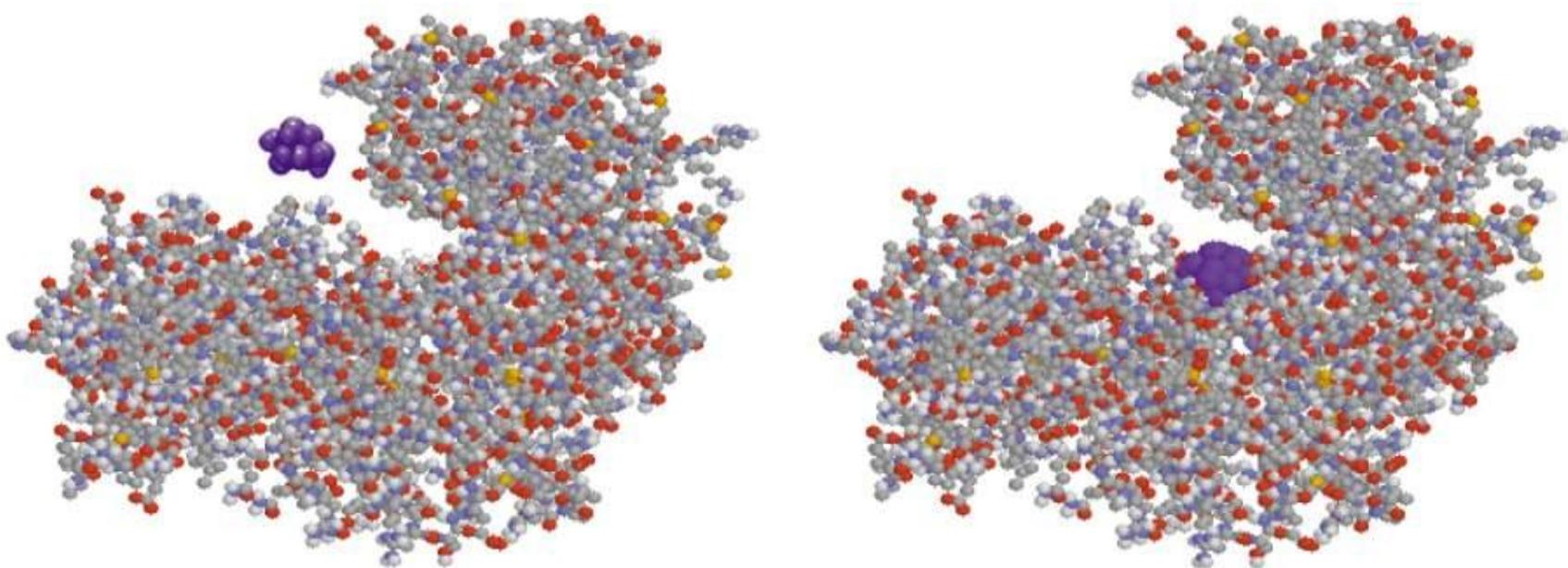
## Абсорбция

## Газовый обмен в лёгких

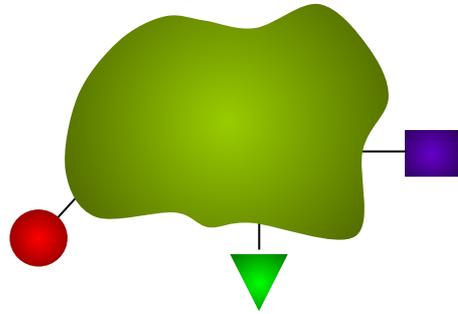


Перенос  $O_2$  и  $CO_2$   
из лёгких к тканям

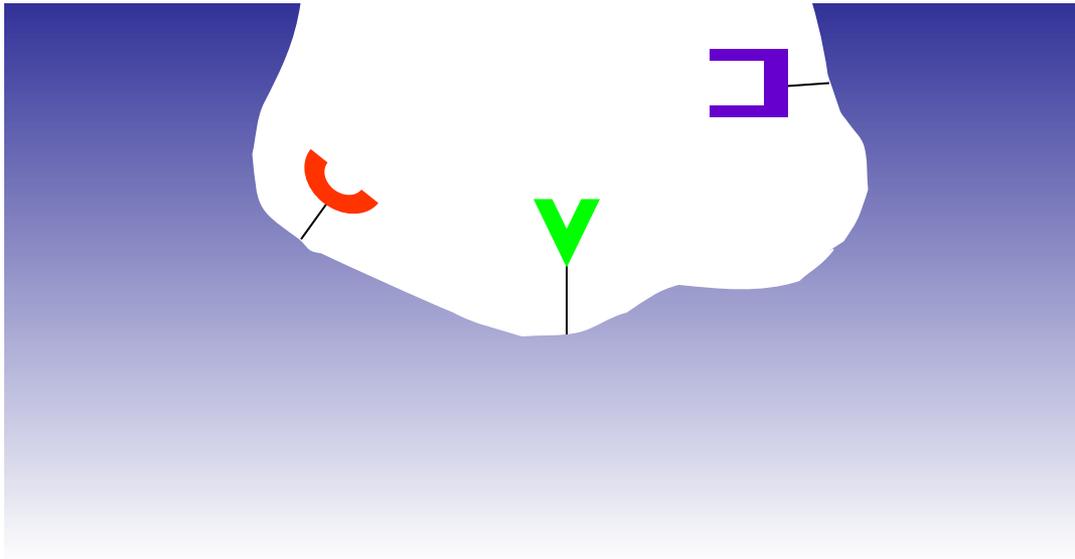
# Адсорбция



# Ферментативный катализ

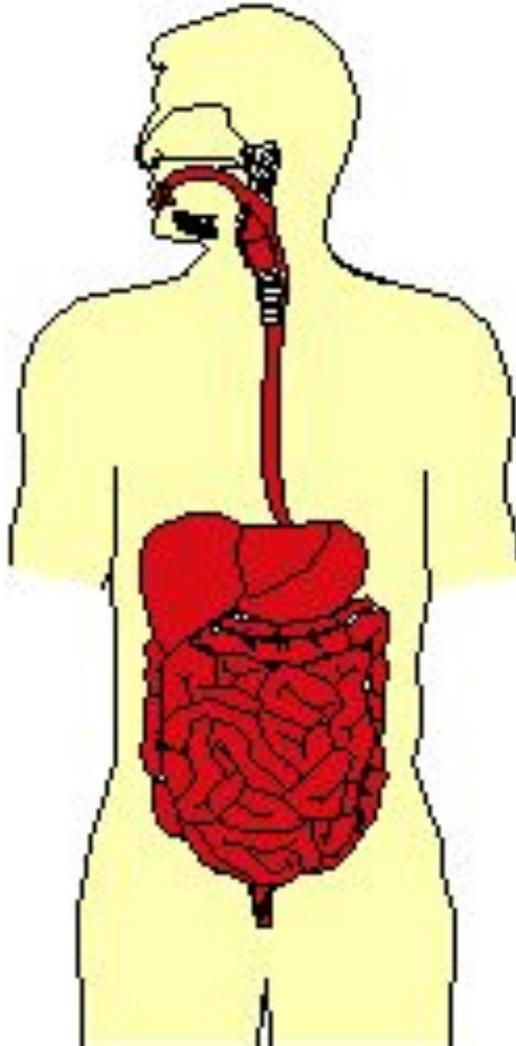


Субстрат  
адсорбируется на  
активных центрах  
фермента.



# Медико-биологическое значение темы Адсорбция

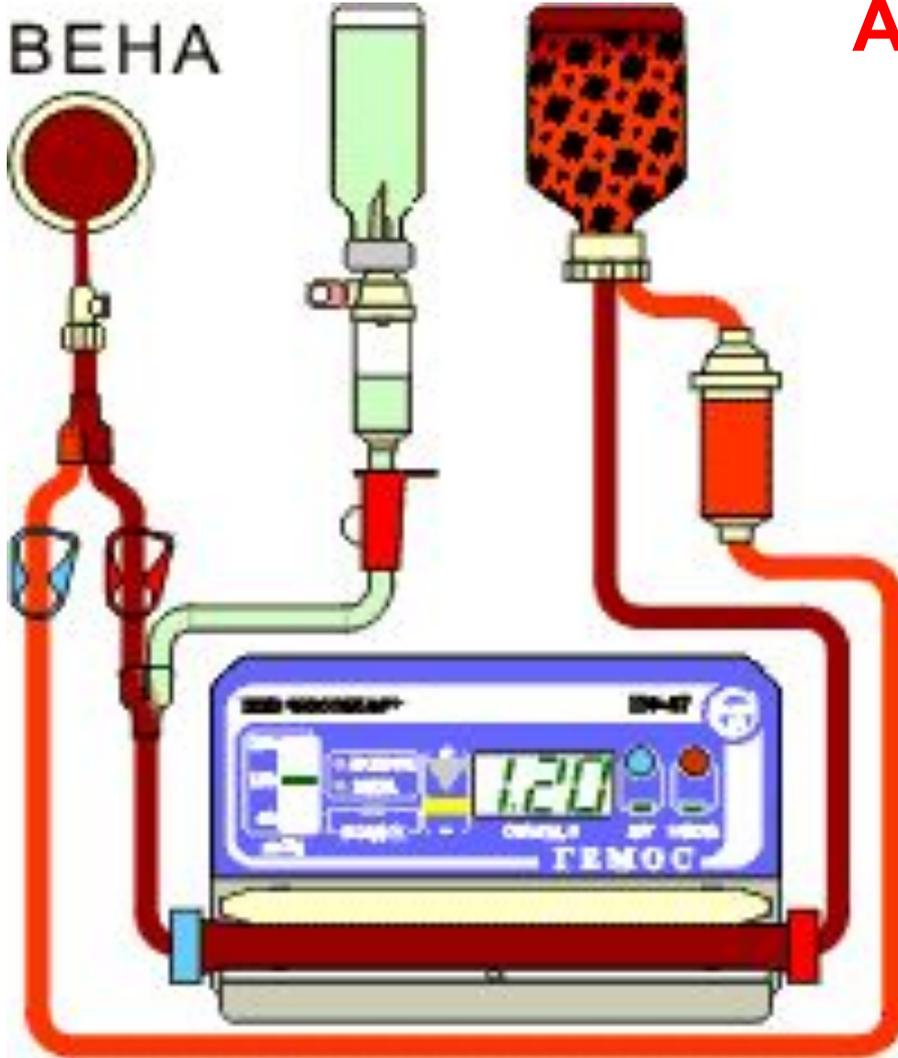
Поглощение сорбентами  
ядовитых веществ в  
желудочно-кишечном тракте



# Медико-биологическое значение темы

## Адсорбция

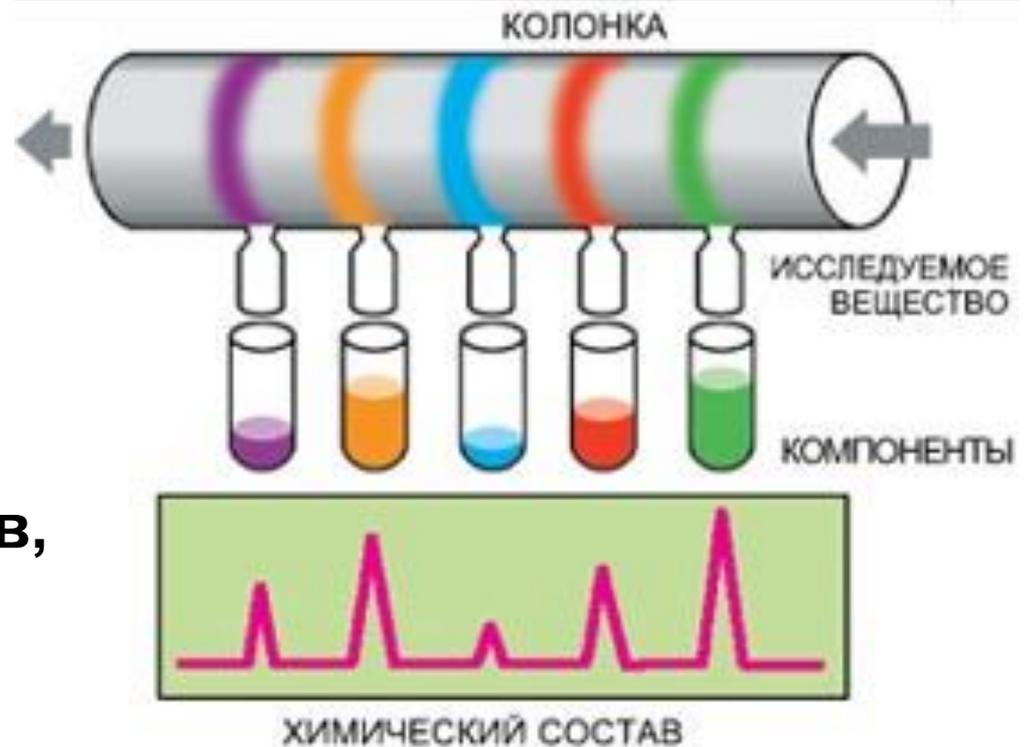
Детоксикация организма:  
а) Гемосорбция  
б) Лимфосорбция



# Медико-биологическое значение темы Адсорбция

**Хроматография:**

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



# 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.*



# *Поверхностные явления. Основные понятия*

На границе раздела фаз протекают процессы, обусловленные особенностями состава и строения поверхностей. Такие процессы называют поверхностными явлениями.



**Поверхность раздела фаз** - слой от одного до нескольких молекулярных диаметров, возникающий на границе раздела фаз.

Существует 5 типов: **T-Г**, **T-Ж**, **T-T**, **Ж-Г**, **Ж-Ж**.

Поверхность раздела фаз характеризуется следующими параметрами:

- 1. Удельная поверхность фазы  $S_{уд}$ .**
- 2. Свободная поверхностная энергия  $G_s$**
- 3. Поверхностное натяжение  $\sigma$**

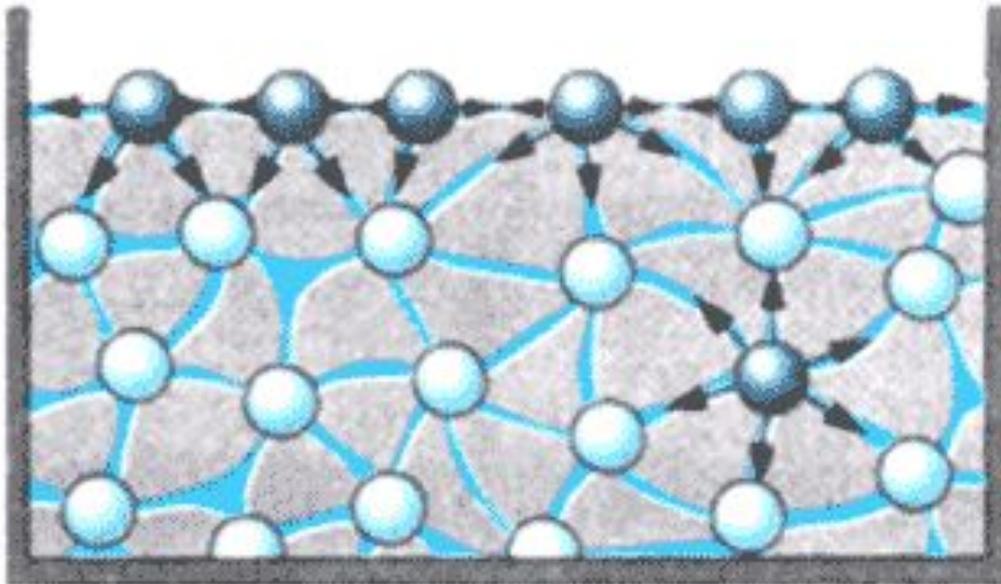
**Удельная поверхность фазы  $S_{\text{уд}}$  – это величина, равная отношению площади поверхности к её объему или массе.**

$$S_{\text{уд}} = S / V \text{ или } S_{\text{уд}} = S / m$$
$$[m^2/m^3 = 1/m \text{ или } m^2/kg]$$

**Она зависит от кривизны поверхности дисперсности фаз.**

# Поверхностная энергия

Всякая поверхность характеризуется запасом так называемой поверхностной энергии ( $G_s$  или  $F$ ). В эту энергию превращается работа, затрачиваемая на образование поверхности раздела. Ее создают некомпенсированные силовые поля частиц поверхностного слоя, которые направлены в окружающую среду.



## *Поверхностная энергия*

**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 подчиняется основным законам 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.**

# 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.



*Сорбция. Основные понятия*

**Адсорбция – поглощение поверхностью сорбента.**

**Абсорбция – поглощение всем сорбентом.**



**Адсорбция**

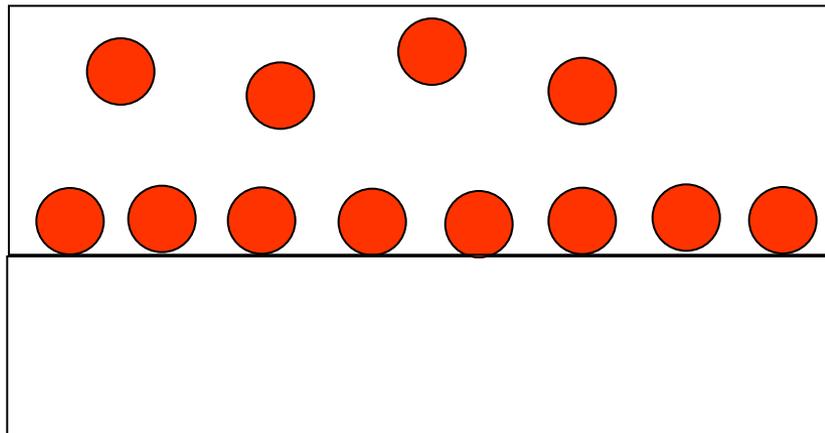


**Абсорбция**

## Адсорбция

ФАЗА I

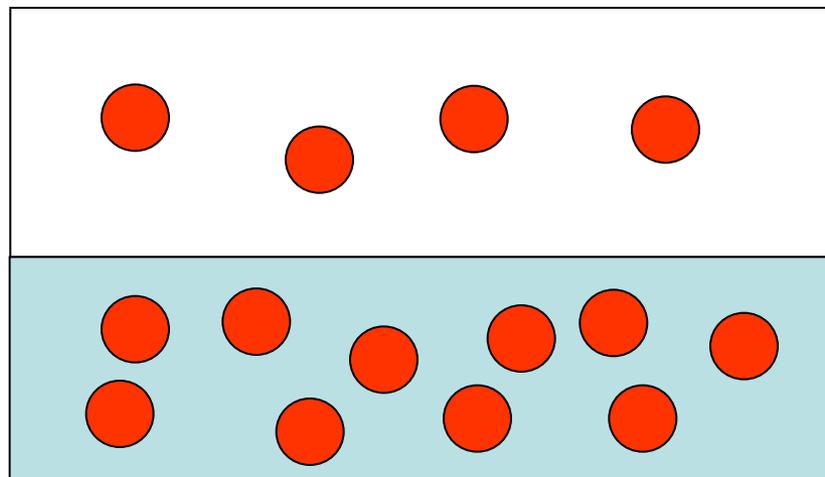
ФАЗА 2



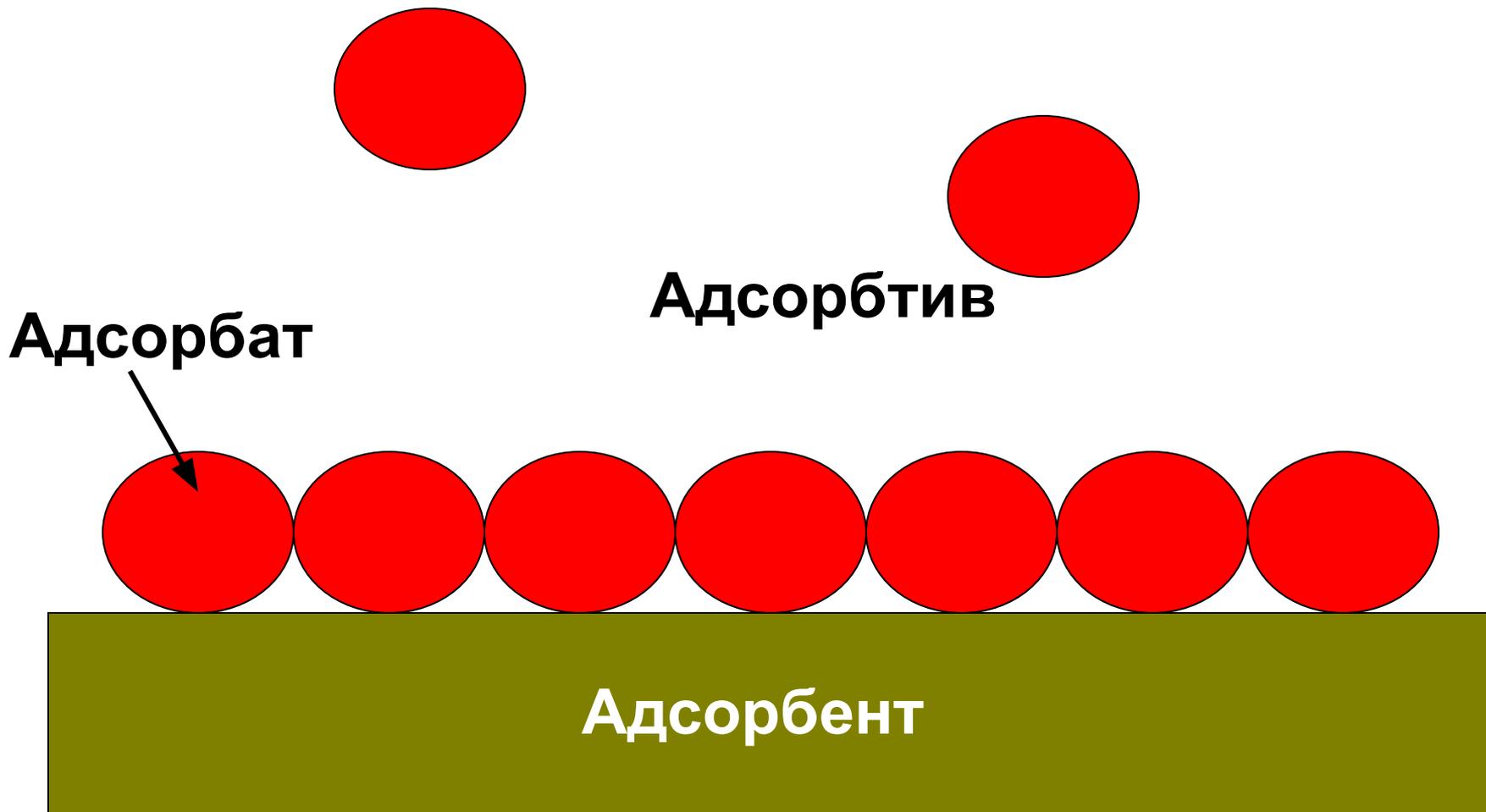
## Абсорбция

ФАЗА I

ФАЗА 2



# Процесс адсорбции



## Адсорбция

**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.



## Адсорбция на жидких адсорбентах

$$a = (C_0 - C) V/S, \text{ где}$$

$a$  – величина адсорбции (удельная сорбционная емкость) [ммоль м<sup>-2</sup>];

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

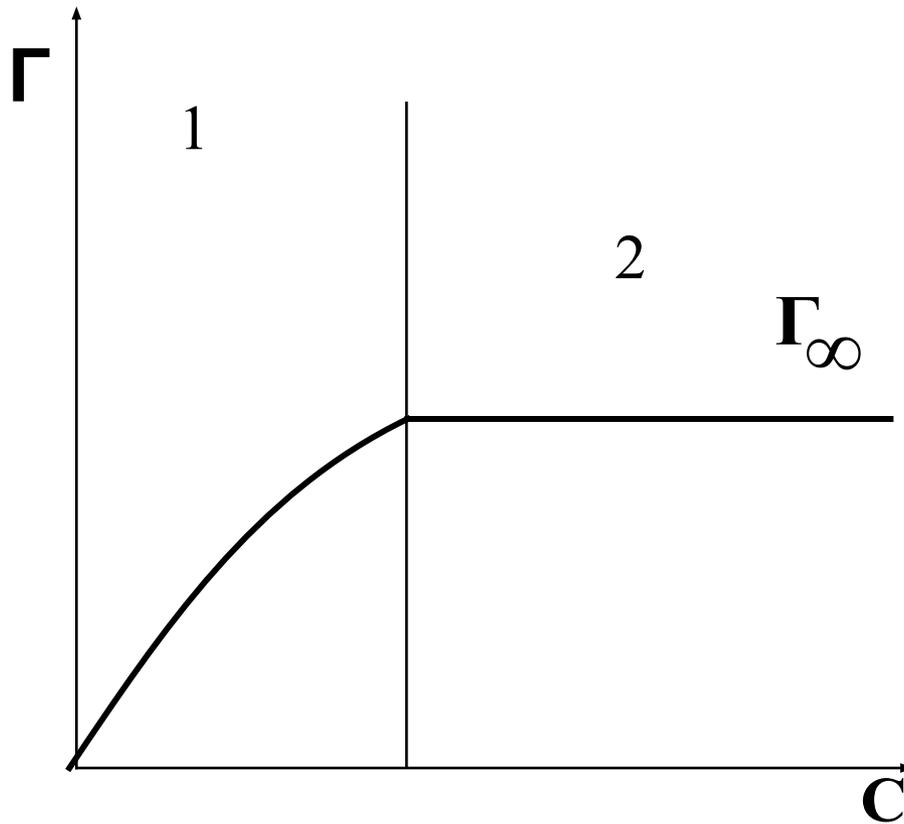
$C$  – равновесная концентрация адсорбата [ммоль дм<sup>-3</sup>];

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

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

# Изотерма избыточной адсорбции Гиббса

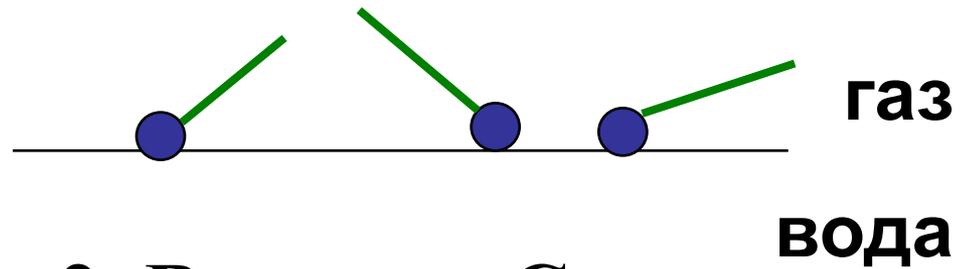
Зависимость величины адсорбции от концентрации адсорбата называют *изотермой адсорбции*.



**Полное насыщение  
поверхности**

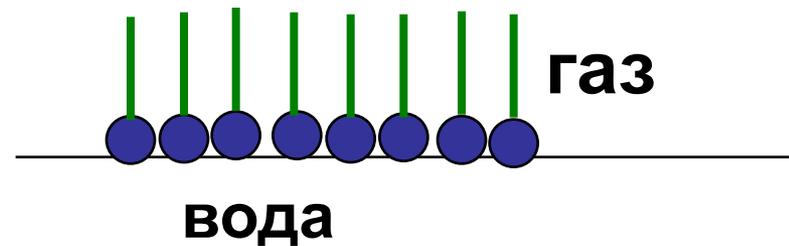
## Адсорбция на жидких адсорбентах

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



## 2. Высокие C

*«частокол Лэнгмюра»*



## 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.

## 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).

**Поверхностно-активные вещества (ПАВ) обладают низким поверхностным натяжением ( $\frac{d\sigma}{dc} \ll 0$ ). 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:

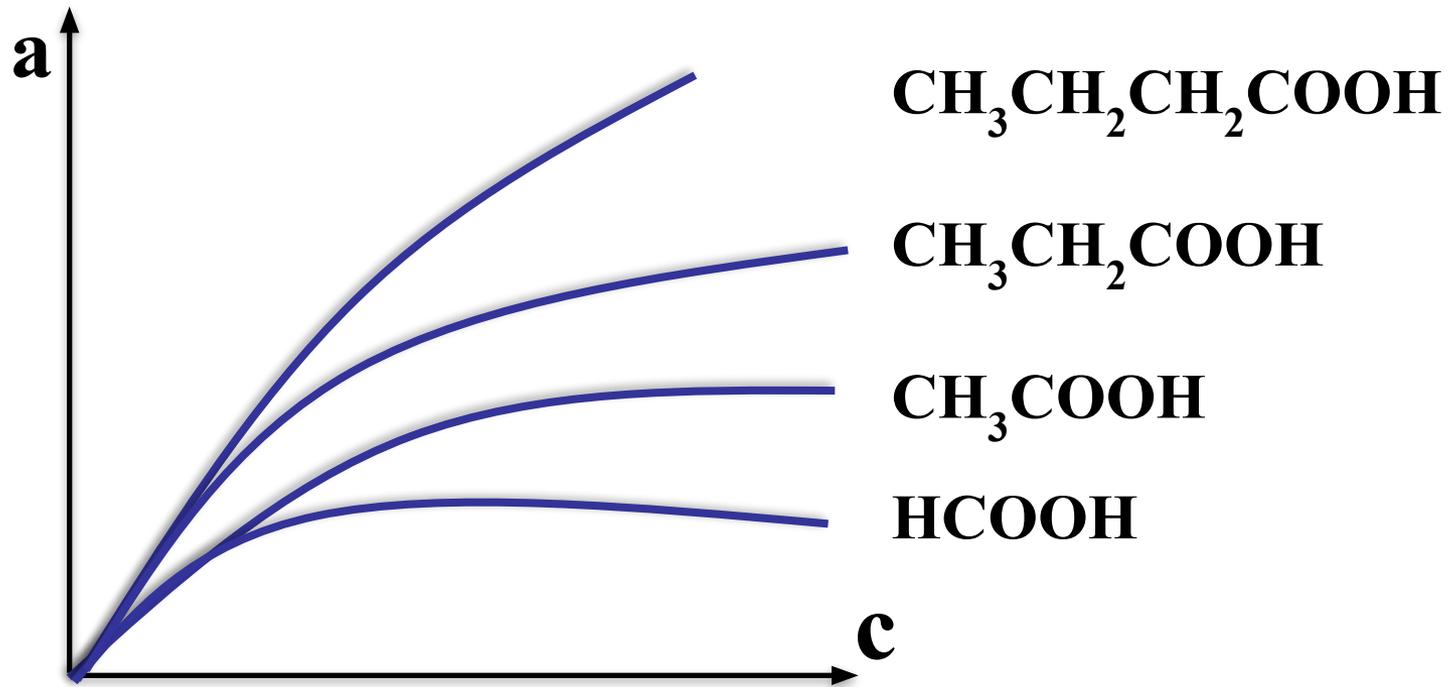
- неполярной гидрофобной углеводородной группы (“хвост”)
- полярной гидрофильной группы (“голова”):  
-ОН, -СООН, -С(О)-О, -NH<sub>2</sub>; -SO<sub>3</sub>H.



“хвост” “голова”

## Правило Траубе-Дюкло:

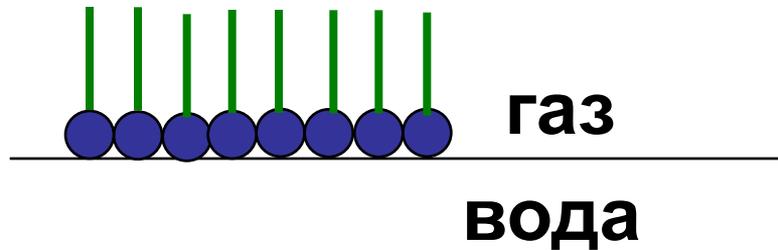
При удлинении цепи на группу  $-\text{CH}_2-$  в гомологическом ряду способность к адсорбции возрастает в 3,2 раза.



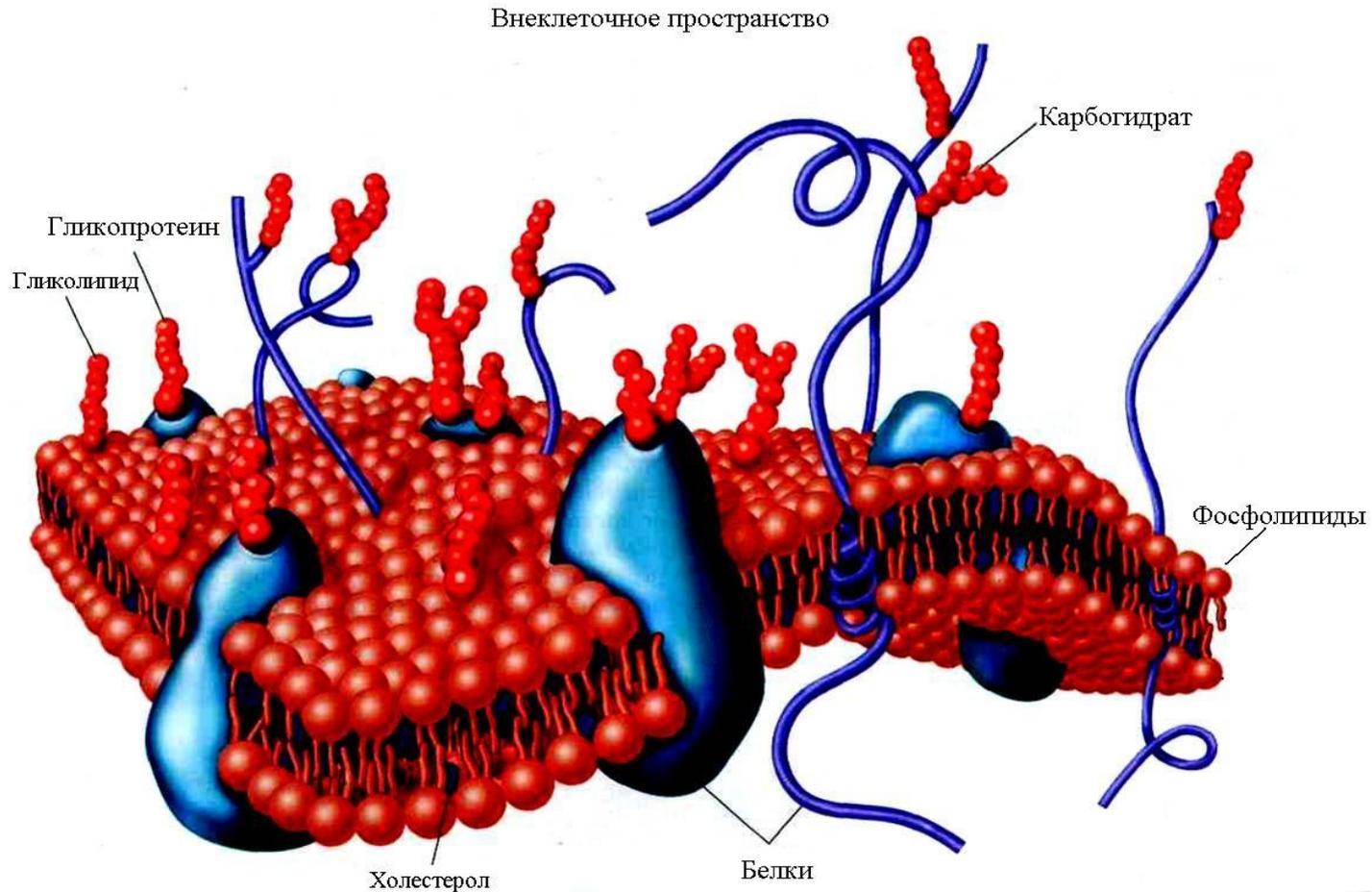
# Правило Ребиндера

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

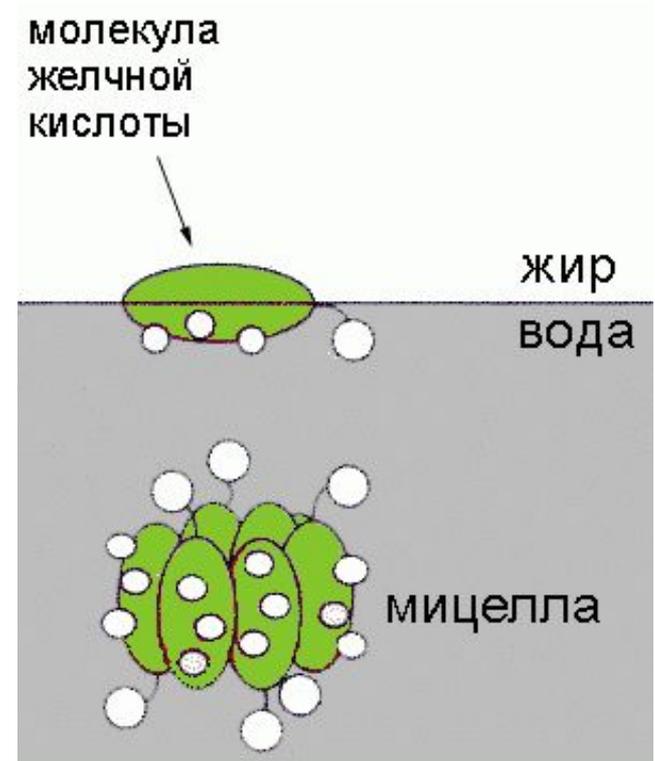
На границе раздела полярные группы молекул ПАВ ориентируются в сторону более полярной фазы, а углеводородный радикал – в сторону менее полярной фазы.



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



**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*

**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 ( $\frac{d\sigma}{dc} \gg 0$ ). Следовательно,  $\Gamma < 0$ . ПИВ вызывают отрицательную адсорбцию.**

**Эти вещества распространяются по всему объему сорбента, а не на его поверхности.**

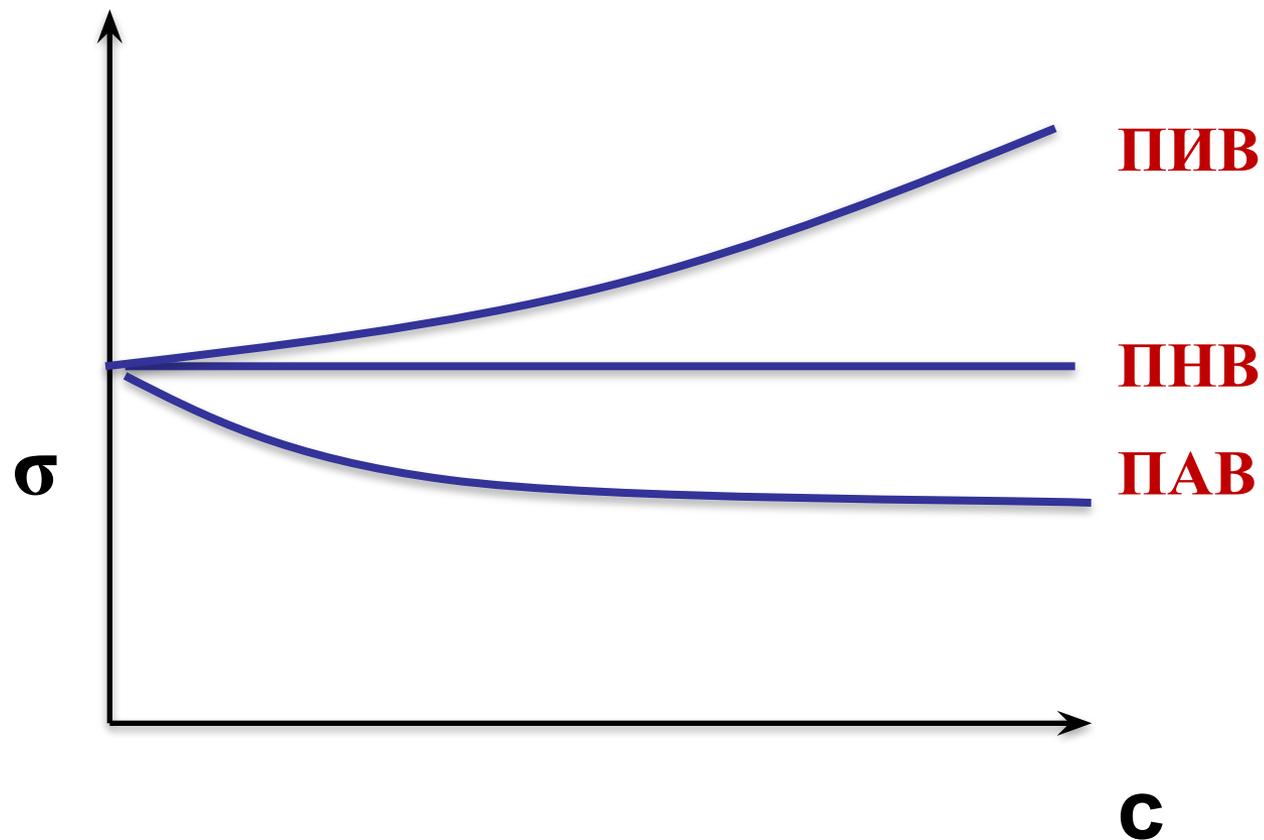
**К поверхностно-инактивным веществам относятся все неорганические электролиты (кислоты, щелочи, соли) и некоторые органические вещества (муравьиная кислота).**

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

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

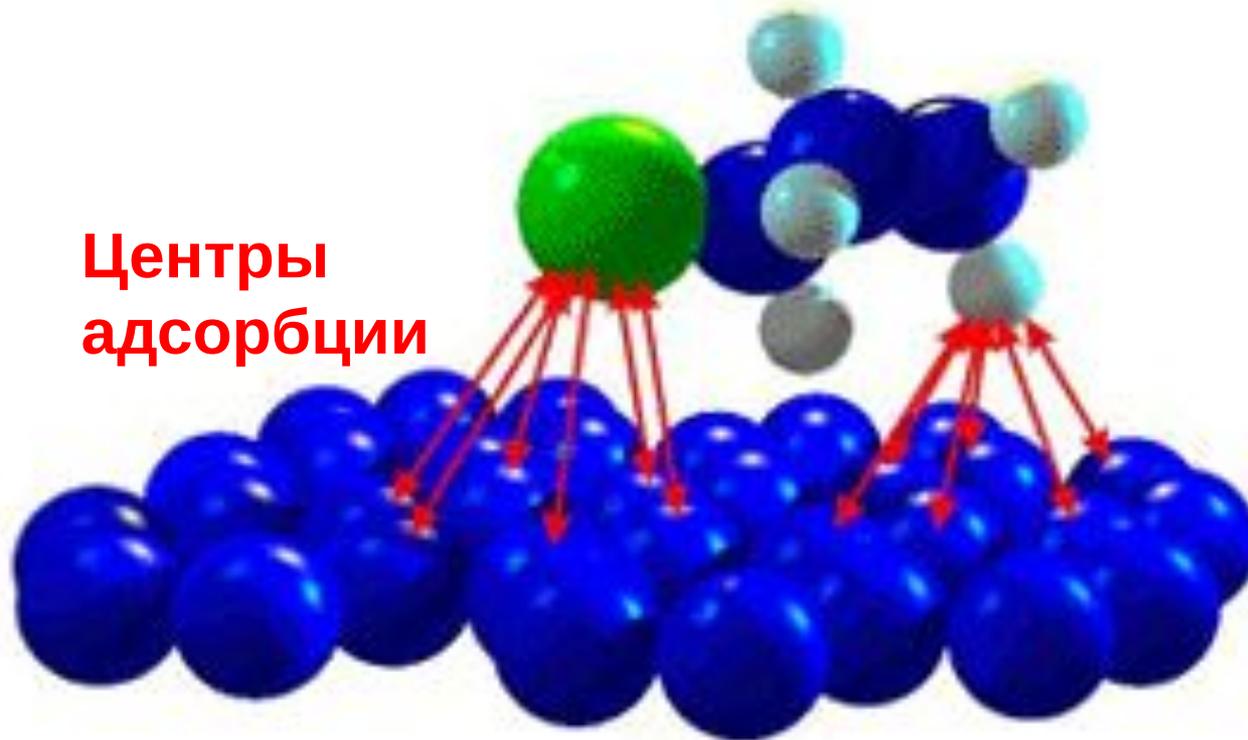
**ПНВ: сахароза.**

# Изотерма поверхностного натяжения



# *Адсорбция на твердых адсорбентах*

**Адсорбция на твердых адсорбентах встречается в системах: т – г, т – ж.**



## *Адсорбция на твердых адсорбентах*

**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].

*Адсорбция на твердых адсорбентах*

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.***

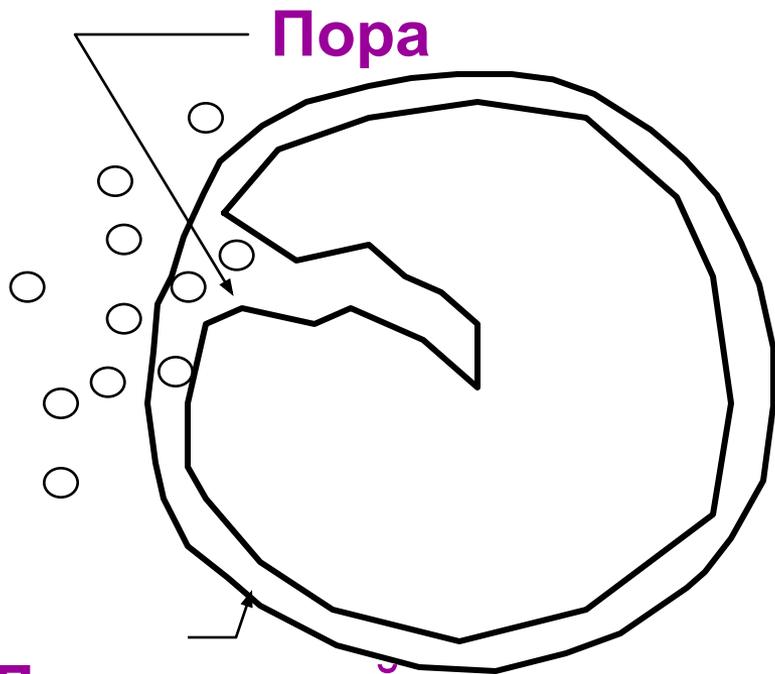
## *Адсорбция на твердых адсорбентах*

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

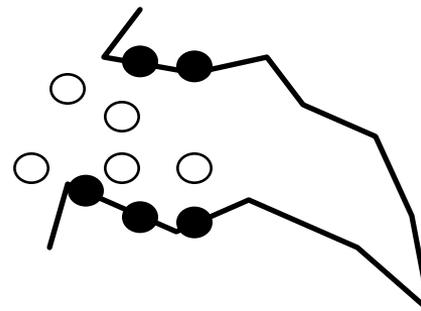
По принципу подобия на неполярных адсорбентах лучше адсорбируются неполярные вещества, **на полярных – полярные**.

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

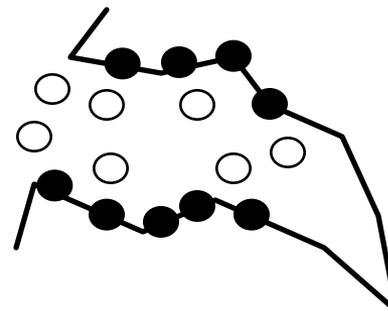
# Адсорбционное равновесие на пористых адсорбентах



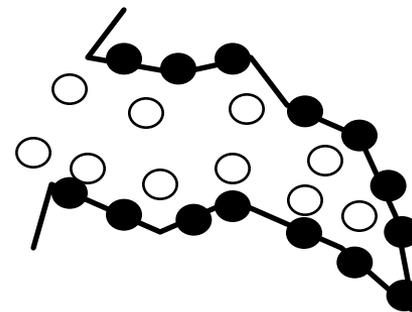
Начало



Позднее



Равновесие



# Электролитная адсорбция



Электролитная (ионная) адсорбция – это избирательная адсорбция ионов (катионов или анионов) из раствора электролитов на полярном адсорбенте.

## Электролитная адсорбция

**Избирательный характер адсорбции описывается следующими правилами:**

**I. *Правилom Панета-Фаянса:* на поверхности кристалла преимущественно адсорбируются те ионы, которые входят в состав кристаллической решетки.**



*Электролитная адсорбция*

Адсорбент –  $\text{AgCl}$ ,  
адсорбаты:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Какой ион преимущественно адсорбируется на хлориде серебра?

**Ответ:** хлорид-анион.

## **II. Правило изоморфизма:**

**На полярном адсорбенте из раствора электролита преимущественно адсорбируются ионы, близкие по строению и размерам к одному из ионов кристаллической решетки адсорбента.**

Электролитная адсорбция



Адсорбент –  $\text{AgCl}$ ,  
адсорбаты:  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Какой ион преимущественно адсорбируется на хлориде серебра?

*Ответ:* бромид-анион.

**III. Если ионы-адсорбаты имеют одинаковые по знаку и разные по величине степени окисления, то в первую очередь адсорбируются ионы с большей степенью окисления:**



IV. Если ионы-адсорбаты имеют одинаковые по величине и знаку степени окисления, то в первую очередь адсорбируются менее гидратированные ионы (с большим ионным радиусом).

*Лиотропный ряд (ряд Гофмейстера) для катионов:*  $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ ;  
для анионов:  $\text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ .

## *Электролитная адсорбция*

Различают **необратимую** и **обратимую** электролитную адсорбцию.

При необратимой адсорбции адсорбат и адсорбент образуют нерастворимое химическое соединение. При обратимой адсорбции ионы на поверхности адсорбента закреплены слабо и способны обмениваться с ионами из раствора. Такую электролитную адсорбцию называют ионообменной.

## Ионообменная адсорбция

**Ионообменная адсорбция - это процесс, при котором твердый адсорбент (ионит) обменивает эквивалентное количество своих ионов на ионы того же знака из жидкого раствора.**



# Классификация ионитов

**По происхождению:** **природные** (кристаллические силикаты, апатиты, гуминовые кислоты) и **синтетические** (в качестве каркаса используют, алюмосиликаты, ионно-обменные смолы и ВМВ (целлюлоза)).

**По составу:** **неорганические** (apatиты,) и **органические** (гуминовые кислоты, сапрпель, целлюлоза).



**Гуминовые  
кислоты**

## *Ионообменная адсорбция*

**Основой любого ионита является матрица (R), не участвующая в ионообменной адсорбции.**

**На ней закреплены либо ионы ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  и др.) либо ионогенные группы ( $-\text{SH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$  и др.). Эти группы участвуют в ионообменной адсорбции.**

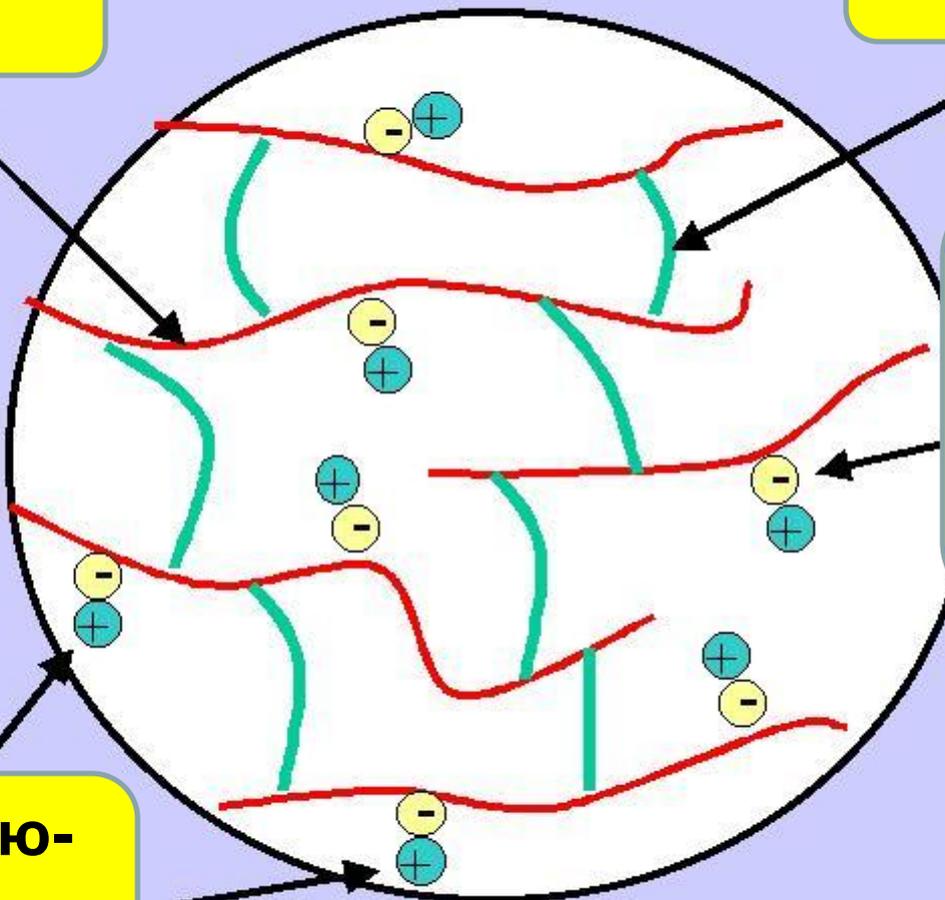
# Ионит

Полимерные  
цепи

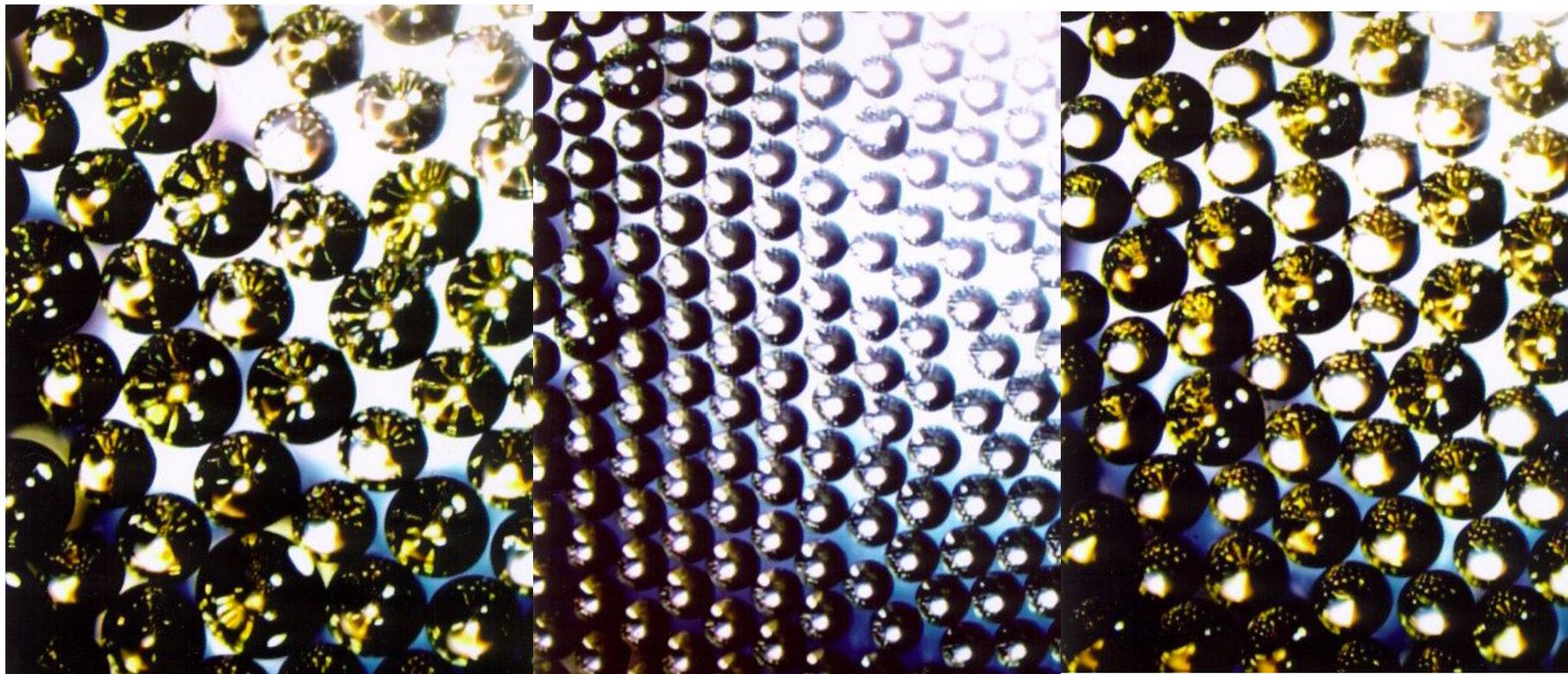
Поперечные  
сшивки

Фиксирован-  
ные смолы  
функциональ-  
ные группы

Обменива-  
ющиеся  
противоионы



## *Ионообменная адсорбция*

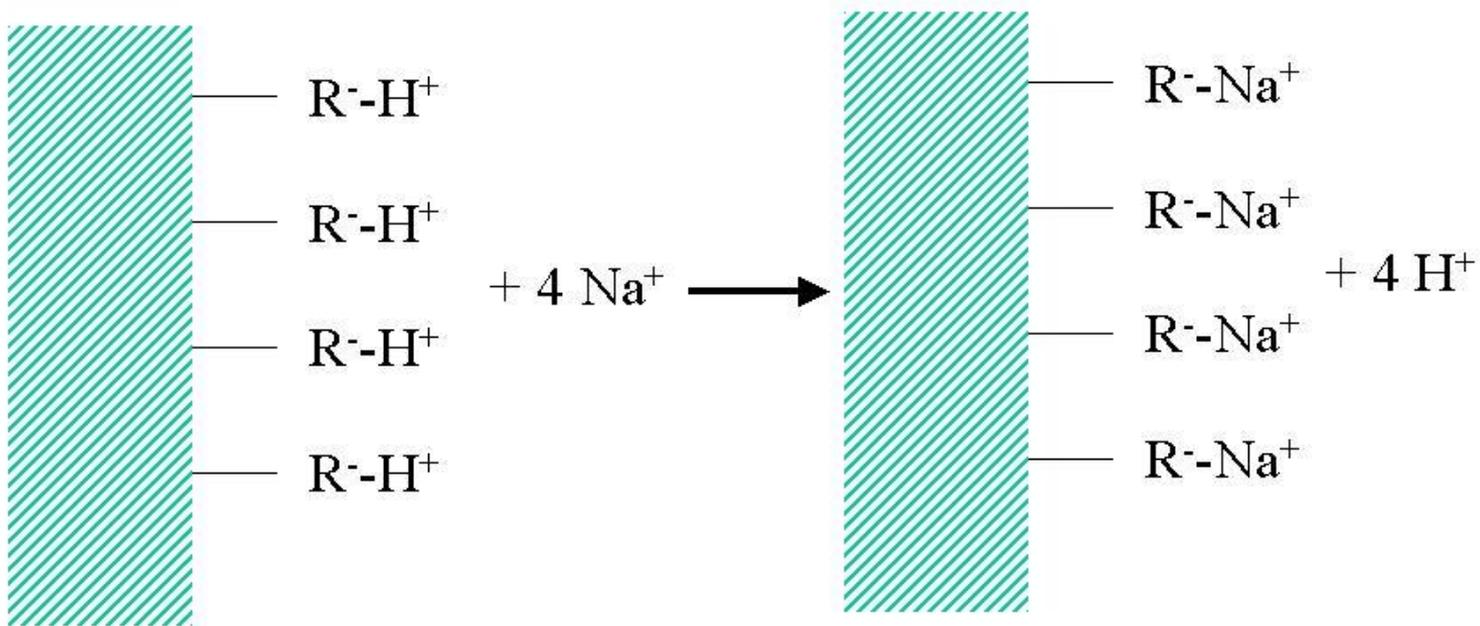


**Микрофотографии гранул ионитов**

*Ионообменная адсорбция*

**Формулы ионитов в общем виде:**

**R – H, R – OH, R – COOH.**

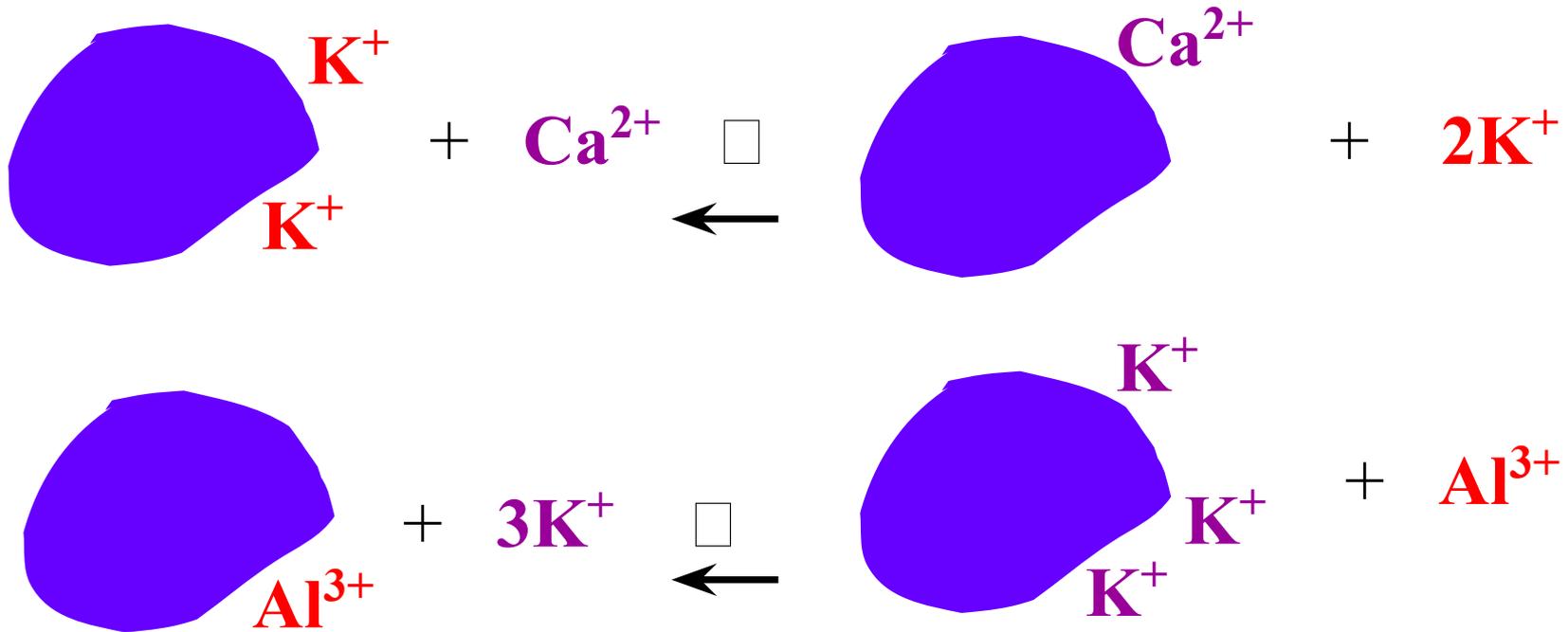


**В зависимости от природы обменивающихся ионов, различают:**

- катиониты;**
- аниониты;**
- амфолиты.**



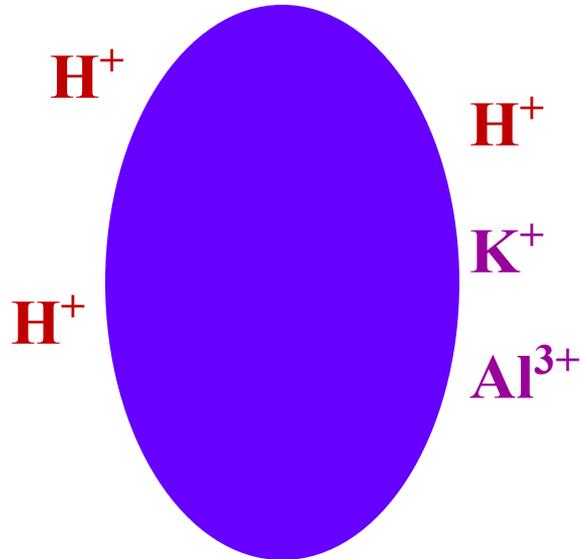
## Ионообменная адсорбция



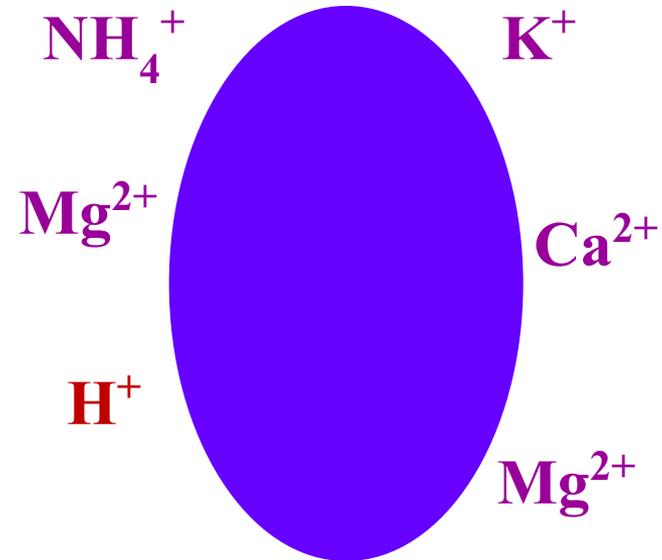
**Катиониты обмениваются  
только катионами.**

## Ионообменная адсорбция

### **$H^+$ -форма**

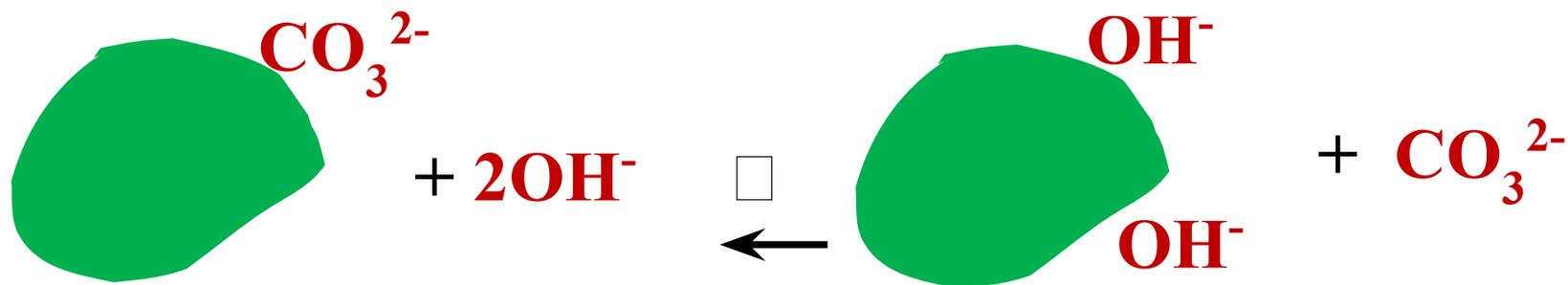
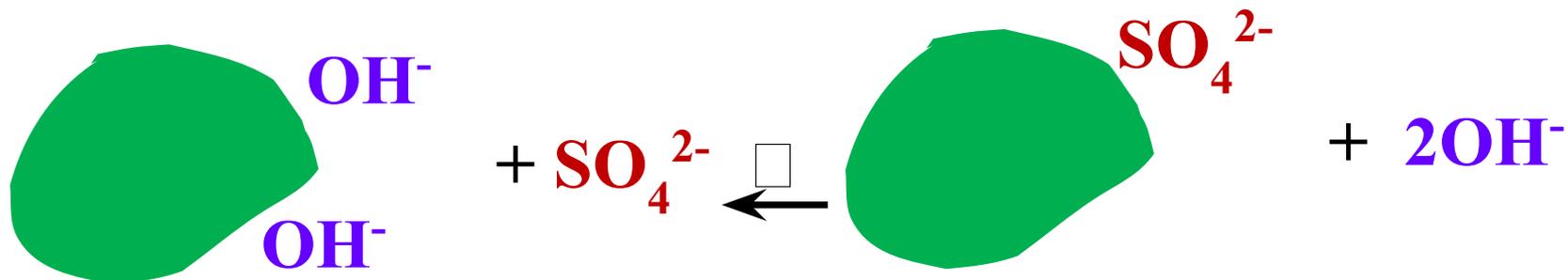


### **Солевая форма**



Катиониты (сапропель, целлюлоза), могут находиться либо в  $H^+$ -форме, т. е. содержать способные к обмену ионы водорода, либо в солевой форме, имея катионы металла.

## Ионообменная адсорбция



**Аниониты (апатиты) обмениваются только анионами.**

**Аниониты применяют как в OH-форме, так и в солевой форме.**

## *Ионообменная адсорбция*

**Амфолиты (гуминовые кислоты) обмениваются и катионами и анионами.**

**Ионообменная адсорбция подчиняется:**

- закону эквивалентов,**
- всем 4 правилам электролитной адсорбции,**
- Принципу Ле Шателье-Брауна, что позволяет регенерировать иониты.**

## **Использование ионитов в фармации и медицине**

- В санитарно-гигиенической практике иониты используются для очистки воды, выделения и очистки радиоактивных изотопов, являются составной частью безотходных экологически чистых методов производства;**

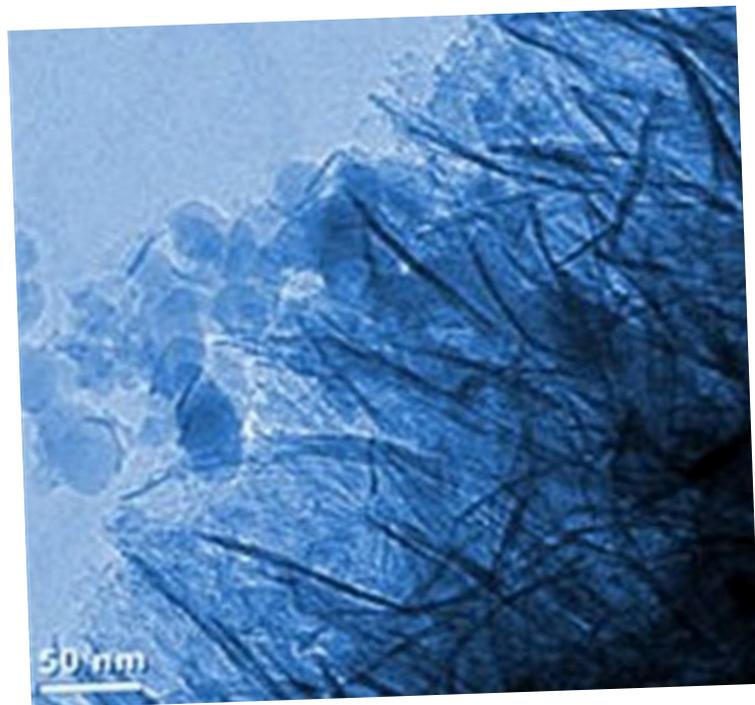


# Использование ионитов в фармации и медицине:



- для декальцинирования крови с целью ее консервации;

## Использование ионитов в фармации и медицине

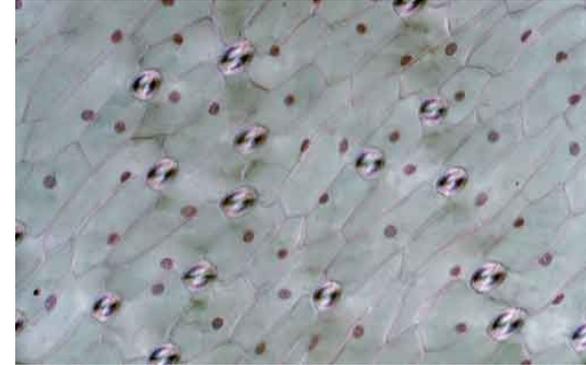


**Алюмогель**

- **для осуществления гемодиализа крови (используется ионит - алюмогель);**
- **беззондовой диагностики кислотности желудочного сока;**

## Использование ионитов в фармации и медицине

- **детоксикации организма при различных отравлениях.**  
**Аниониты - антацидные средства, катиониты используются для предотвращения ацидоза, предупреждения и лечения отеков, связанных с декомпенсацией сердечной деятельности;**



**Антацидные средства**

## *Использование ионитов в фармации и медицине*

- в фарм. технологии для получения и очистки лекарственных и биологически активных (витаминов, ферментов, гормонов) веществ, как катализатор реакций этерификации, гидратации, дегидратации;**
- для аналитических целей в качестве инструмента извлечения из смесей того или иного компонента.**



**СПАСИБО  
ЗА ВАШЕ  
ВНИМАНИЕ!**