



**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

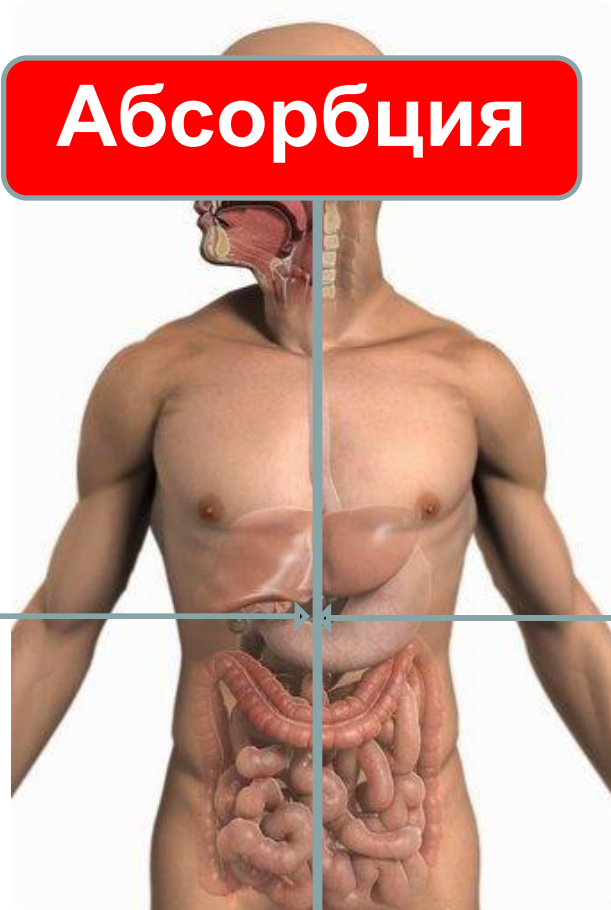
Усвоение
питательных и
лекарственных
веществ

Абсорбция

Метаболизм

**Распреде-
ление**

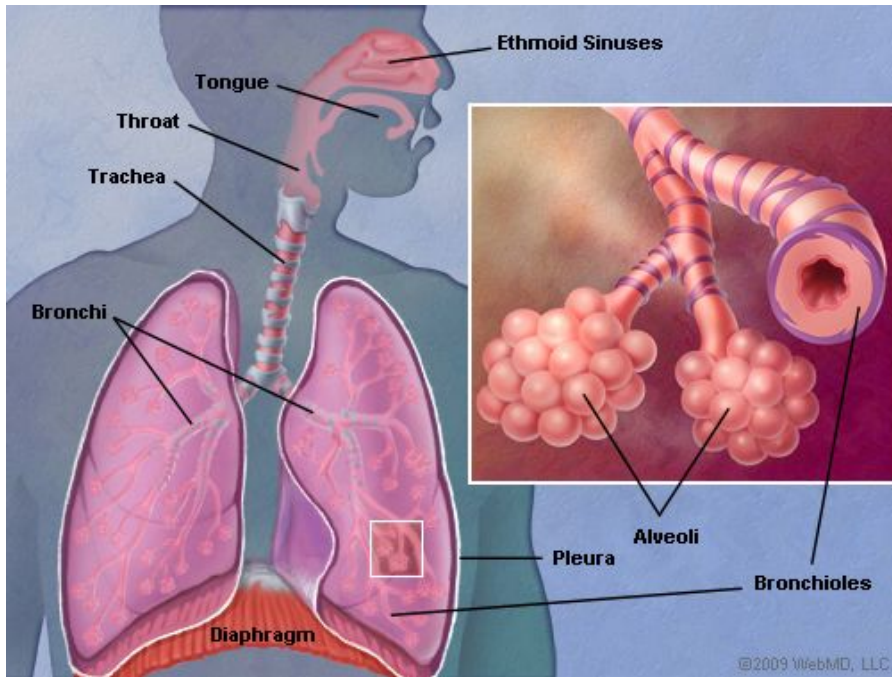
Экскреция



Медико-биологическое значение темы

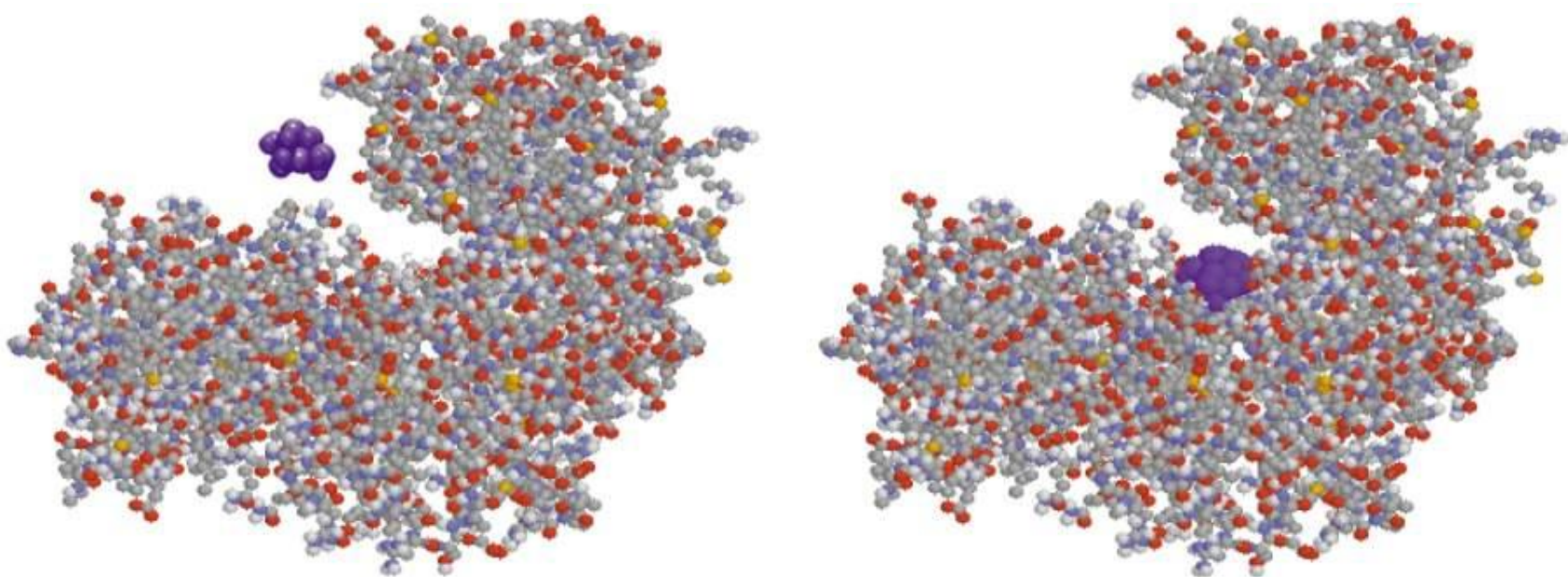
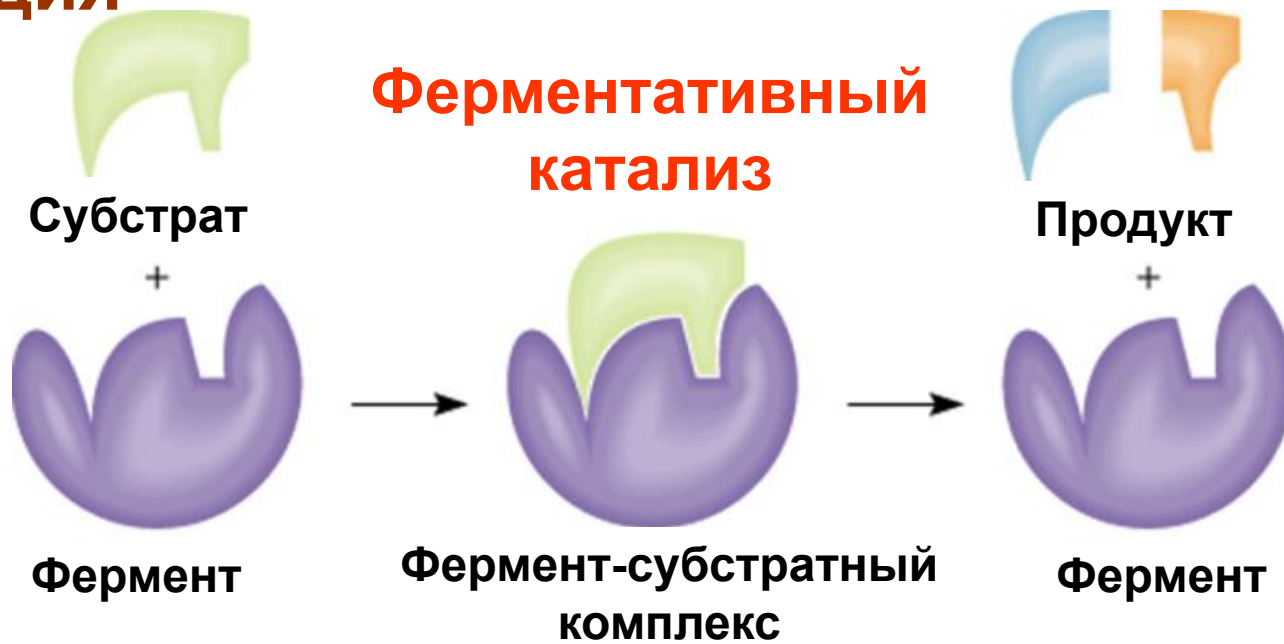
Абсорбция

Газовый обмен в лёгких

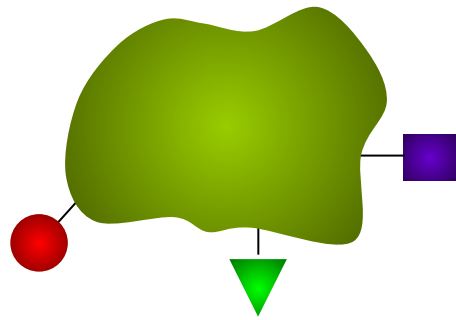


Перенос O_2 и CO_2
из лёгких к тканям

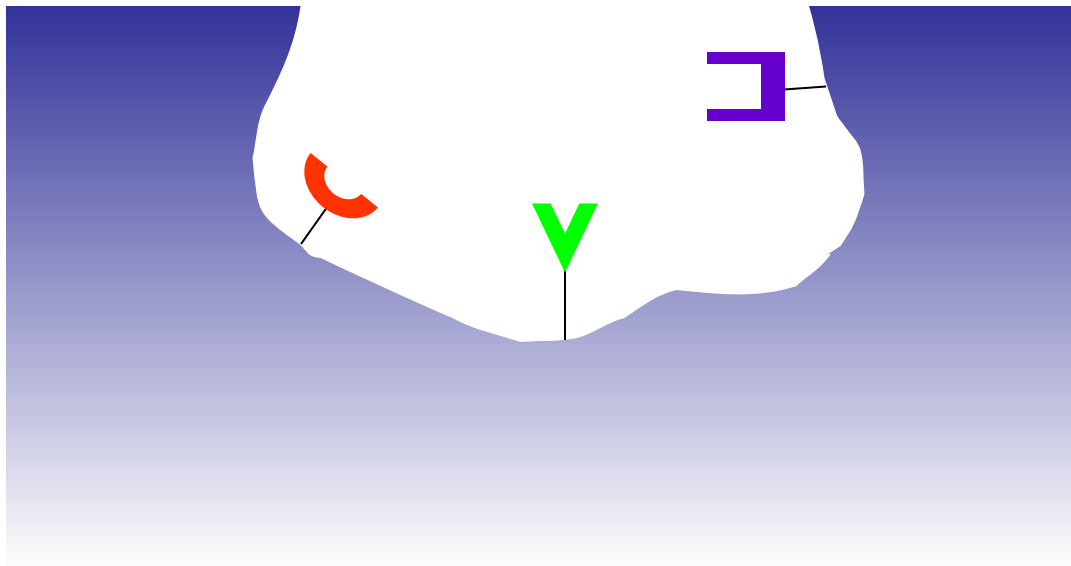
Адсорбция



Ферментативный катализ

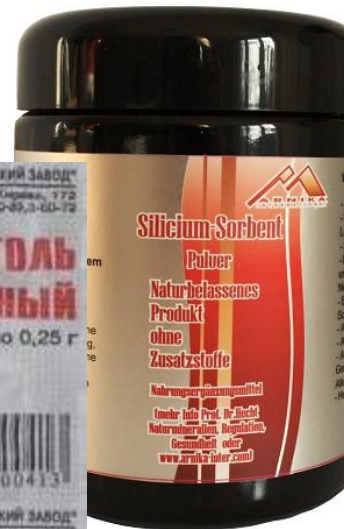
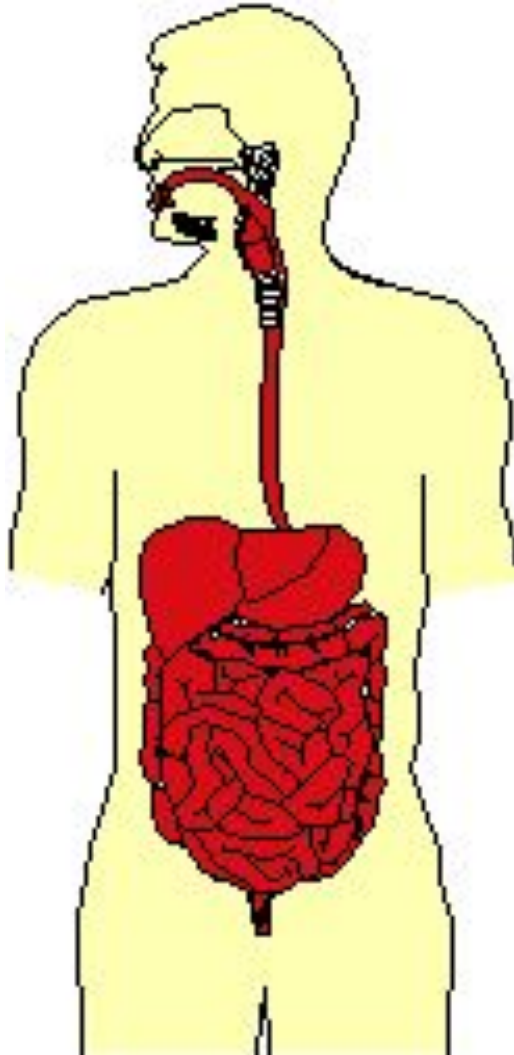


Субстрат
адсорбируется на
активных центрах
фермента.



Медико-биологическое значение темы Адсорбция

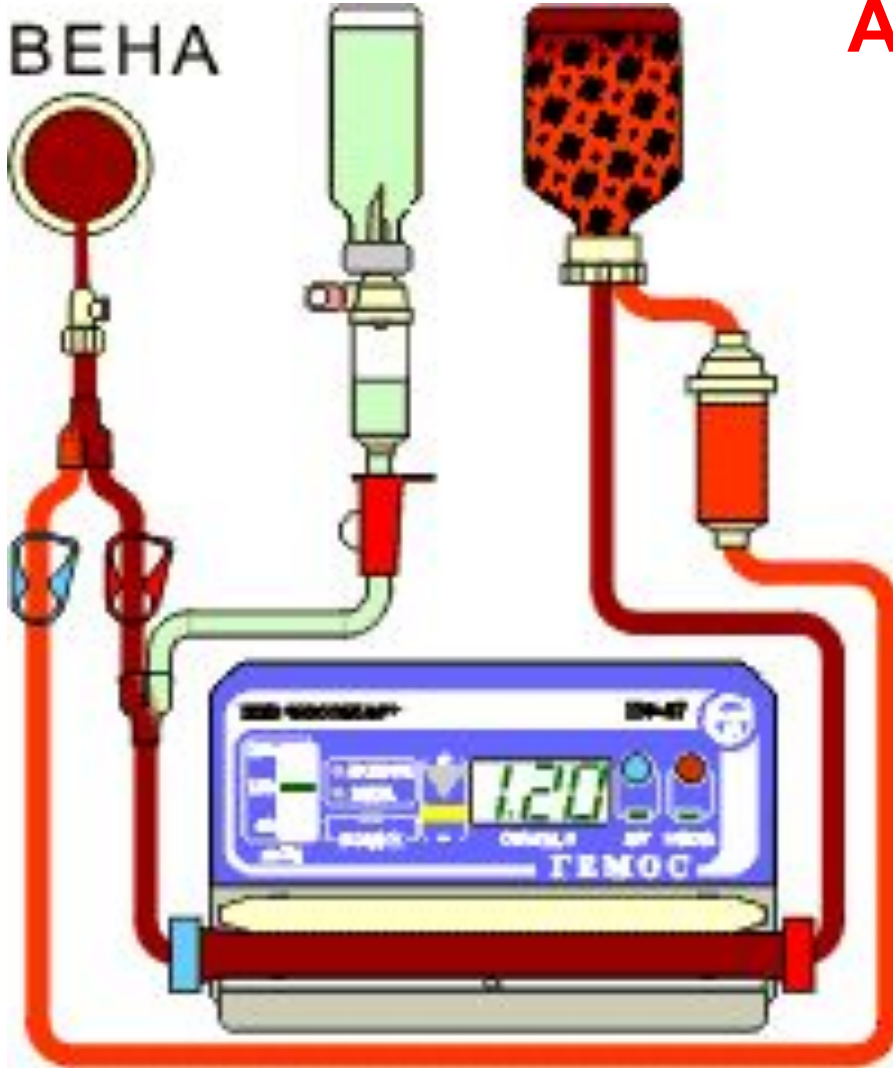
Поглощение сорбентами
ядовитых веществ в
желудочно-кишечном тракте



Медико-биологическое значение темы

Адсорбция

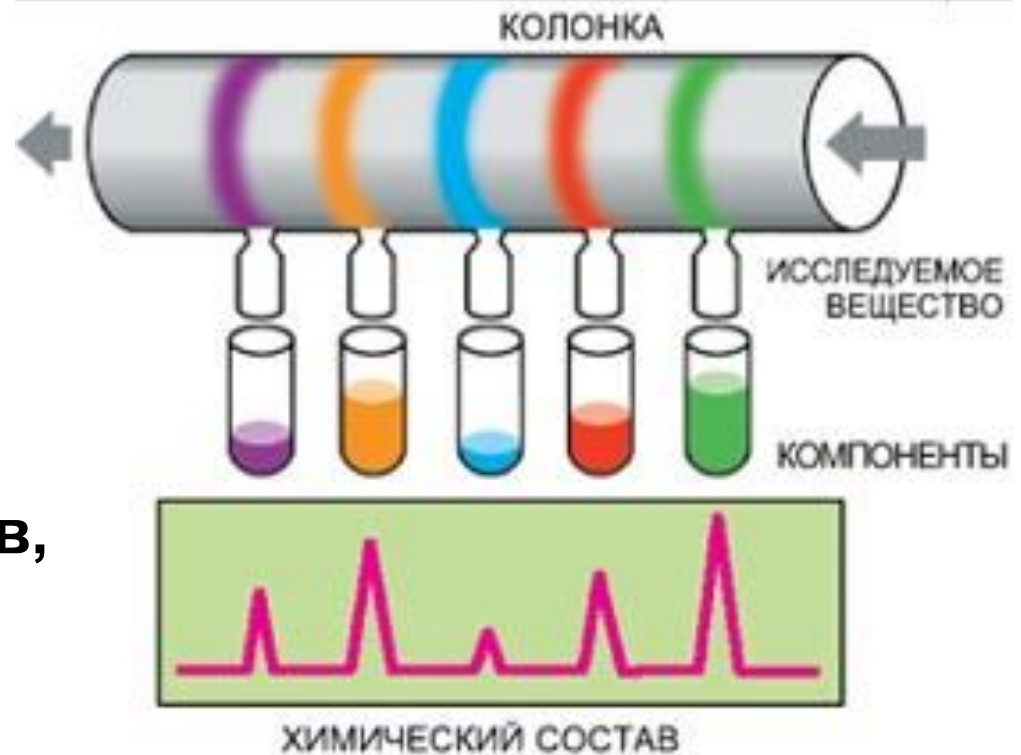
Детоксикация организма:
а) Гемосорбция
б) Лимфосорбция



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 σ**

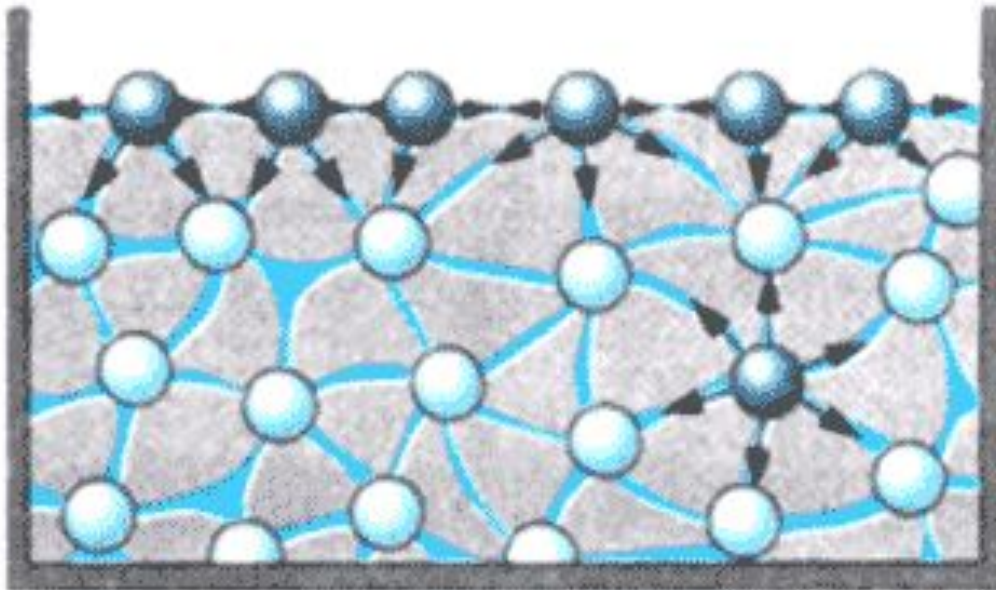
Удельная поверхность фазы $S_{\text{уд}}$ – это величина, равная отношению площади поверхности к её объему или массе.

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

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 (σ)** и **площади поверхности (S)**. Эта зависимость выражается уравнением:

$$G_s = \sigma S, \text{ где}$$

G_s - [Дж (н м)],

σ - [н м⁻¹],

S - [м²].

Поверхностное натяжение

В свою очередь, величина поверхностного натяжения определяется изменением энергии Гиббса (ΔG_s), приходящейся на единицу поверхности (ΔS):

$$\sigma = \Delta G_s / \Delta S.$$

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

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.



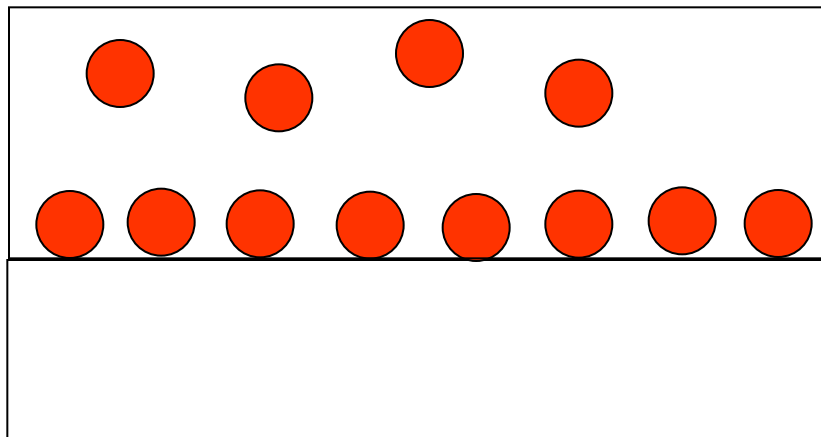
Адсорбция



Абсорбция

Адсорбция

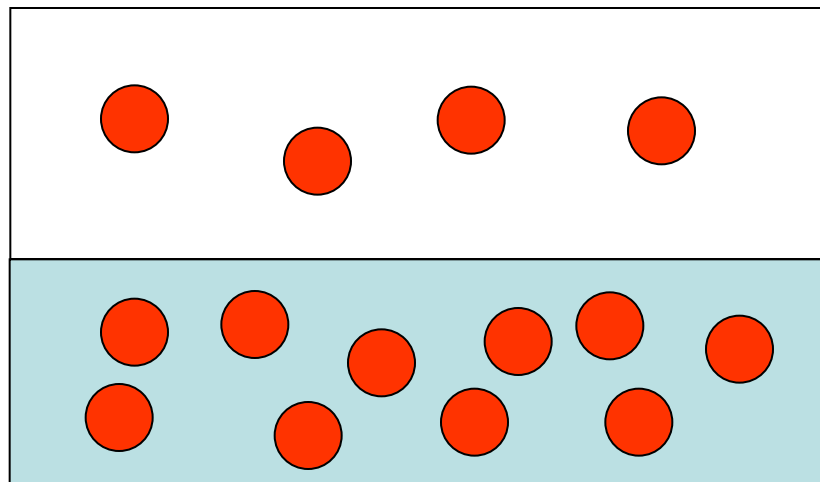
ФАЗА I



ФАЗА 2

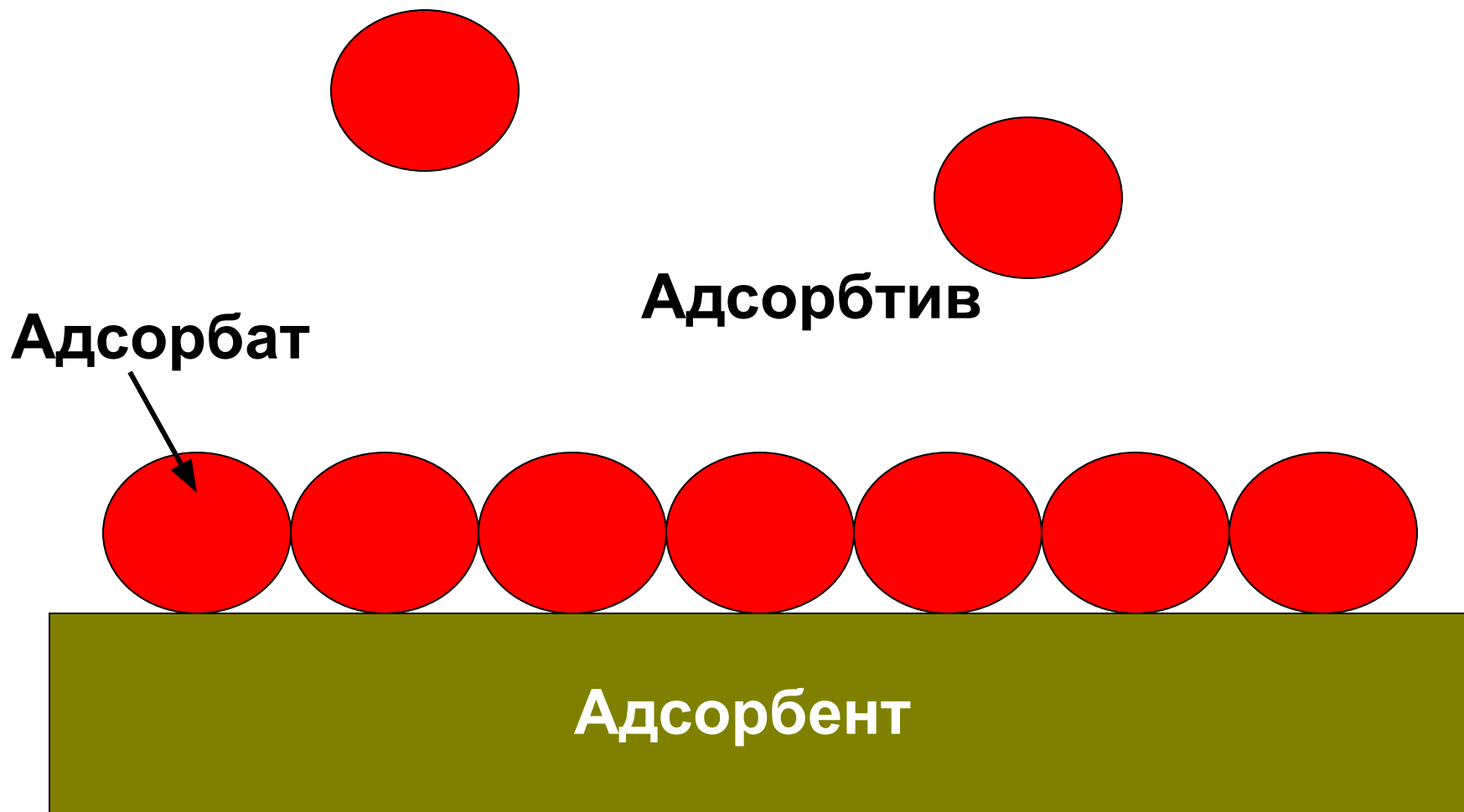
Абсорбция

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⁻²];

C_0 – начальная концентрация адсорбата [ммоль дм⁻³];

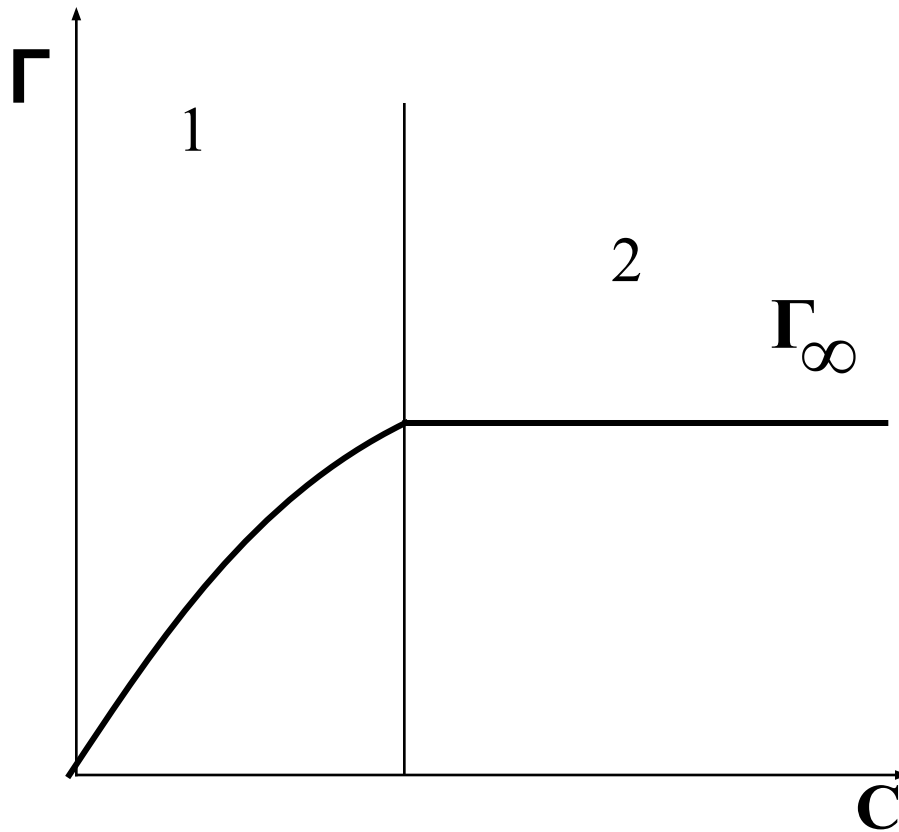
C – равновесная концентрация адсорбата [ммоль дм⁻³];

V – объем жидкой фазы [дм³];

S – площадь поверхности адсорбента [м²].

Изотерма избыточной адсорбции Гиббса

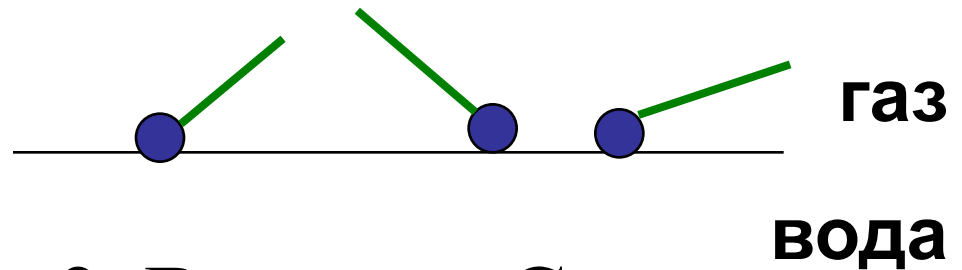
Зависимость величины адсорбции от концентрации адсорбата называют *изотермой адсорбции*.



**Полное насыщение
поверхности**

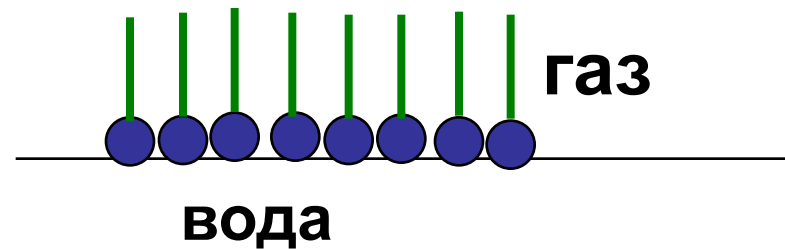
Адсорбция на жидких адсорбентах

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**:

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{dc} \cdot \frac{C}{RT} \quad [\text{ммоль м}^{-2}], \text{ где}$$

Γ - количество адсорбированного вещества
[ммоль/м²],

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:

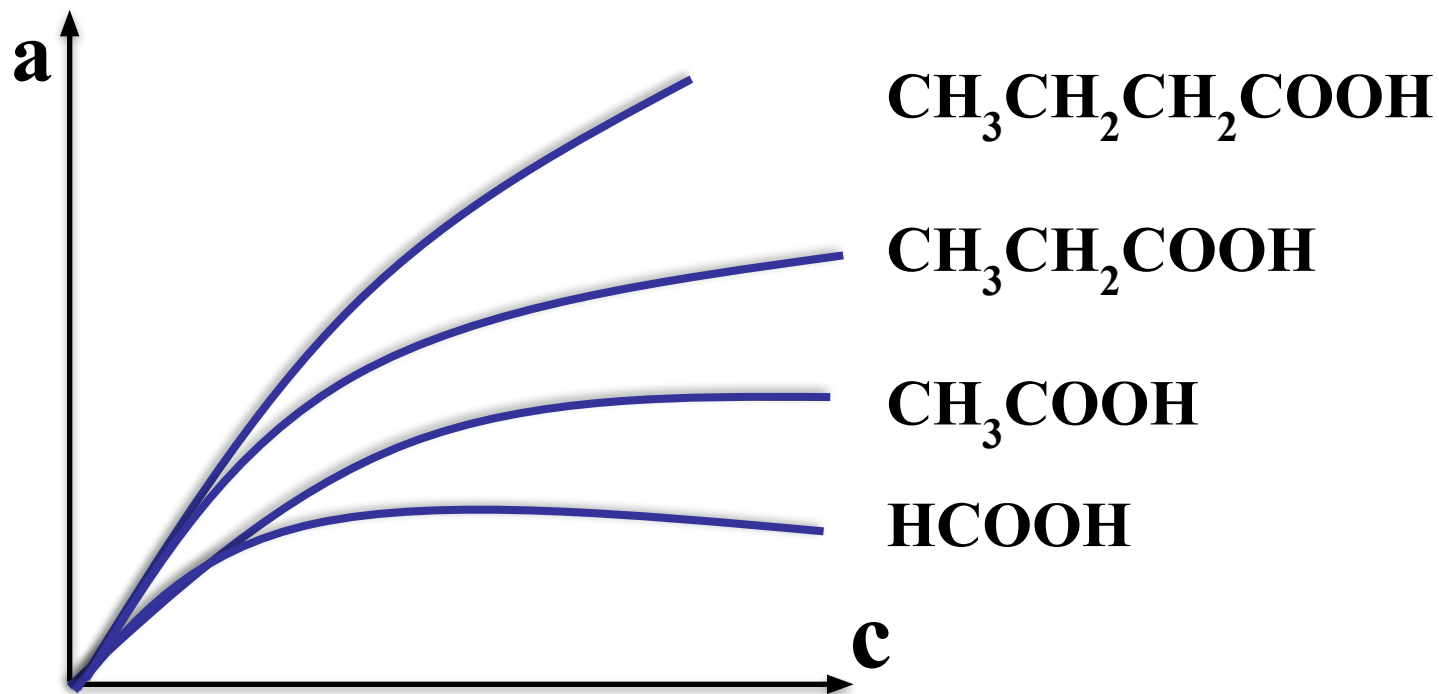
- неполярной гидрофобной углеводородной группы (“хвост”)
- полярной гидрофильной группы (“голова”):
-ОН, -COOH, -C(O)-O, -NH₂; -SO₃H.



“хвост” “голова”

Правило Траубе-Дюкло:

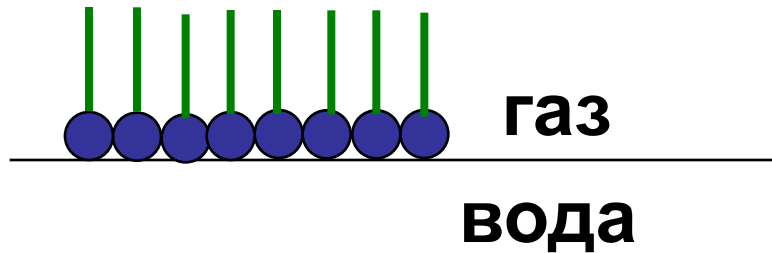
При удлинении цепи на группу $-\text{CH}_2-$ в гомологическом ряду способность к адсорбции возрастает в 3,2 раза.



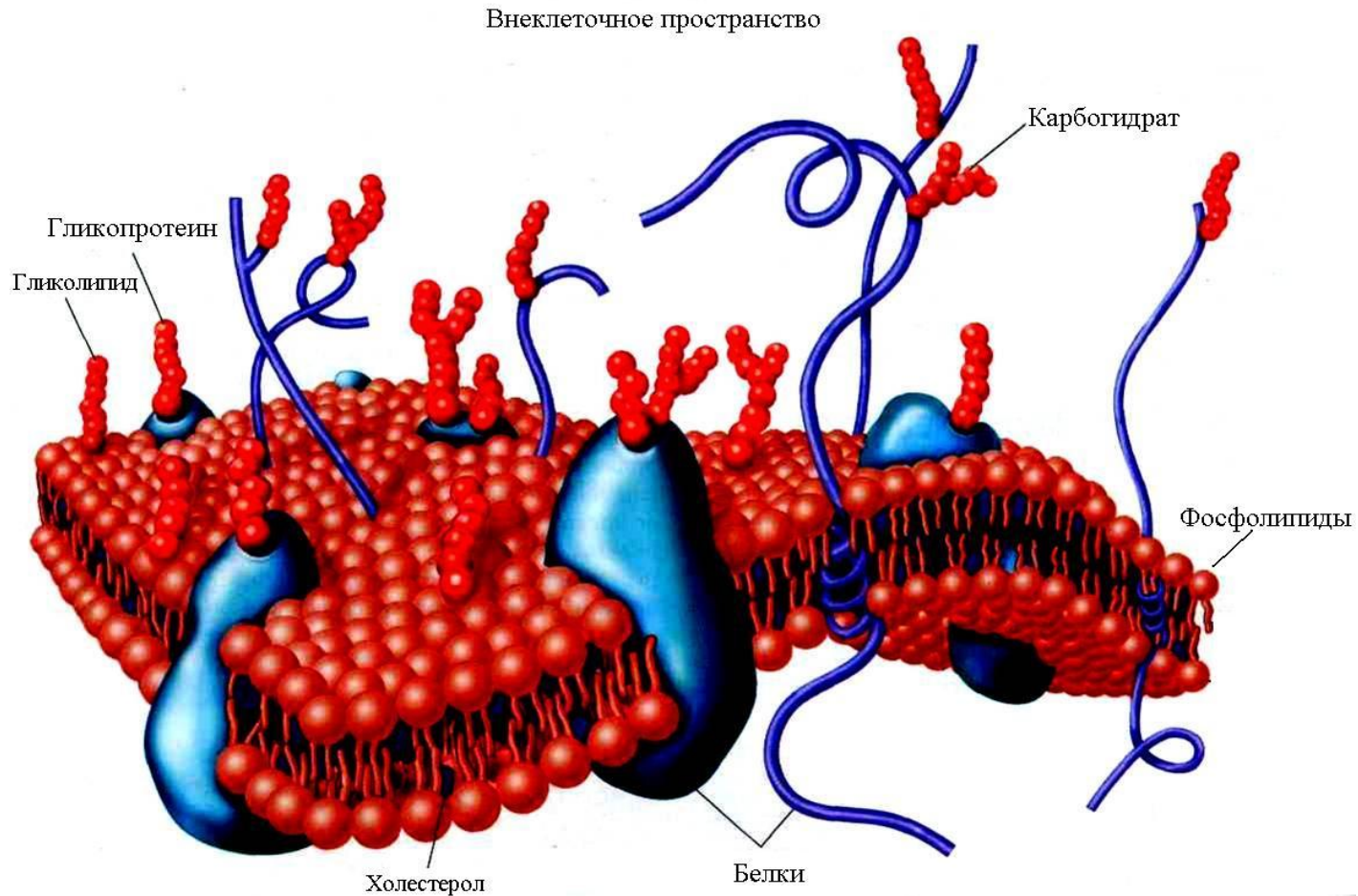
Правило Ребиндера

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

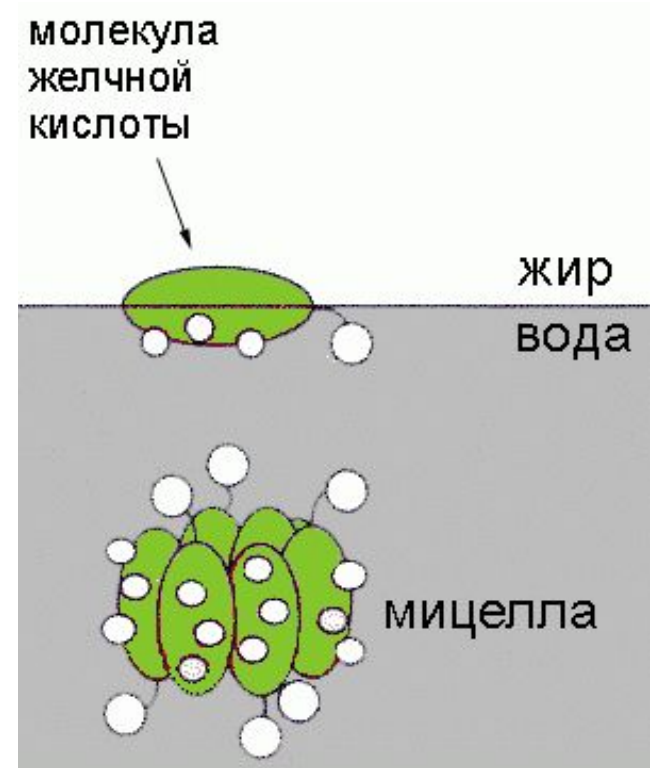
На границе раздела полярные группы молекул ПАВ ориентируются в сторону более полярной фазы, а углеводородный радикал – в сторону менее полярной фазы.



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.

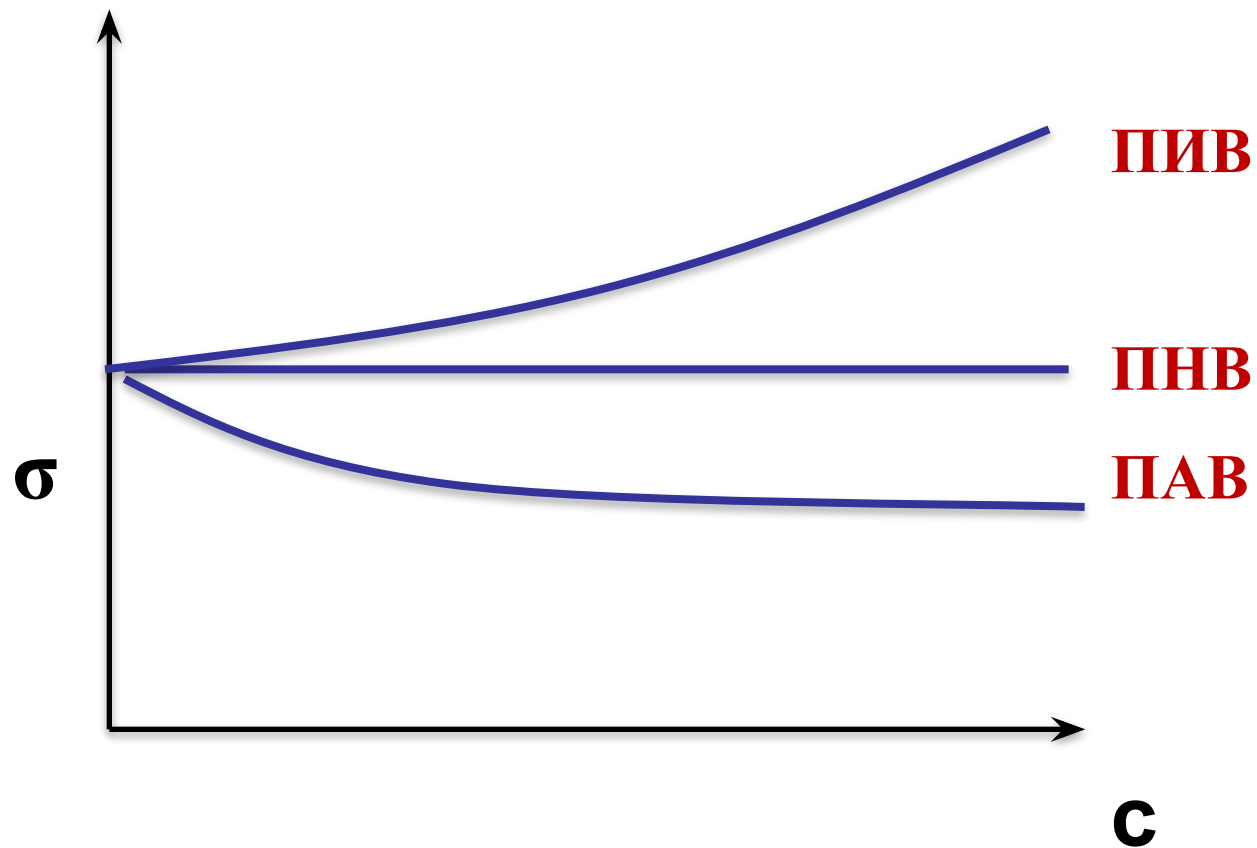
К поверхностно-инактивным веществам относятся все неорганические электролиты (кислоты, щелочи, соли) и некоторые органические вещества (муравьиная кислота).

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

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

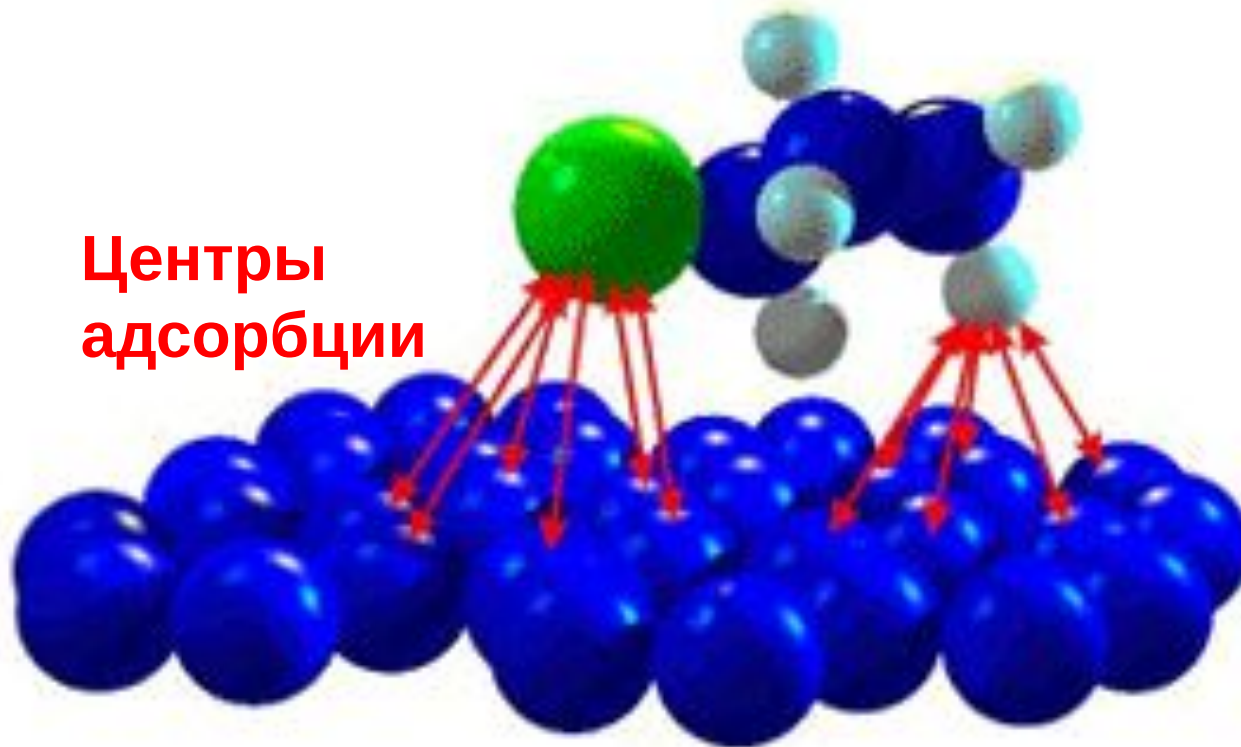
ПНВ: сахароза.

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⁻¹];

C_0 – начальная концентрация адсорбата [ммоль дм⁻³];

C – равновесная концентрация адсорбата [ммоль дм⁻³];

V – объем раствора адсорбата [дм³];

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.***

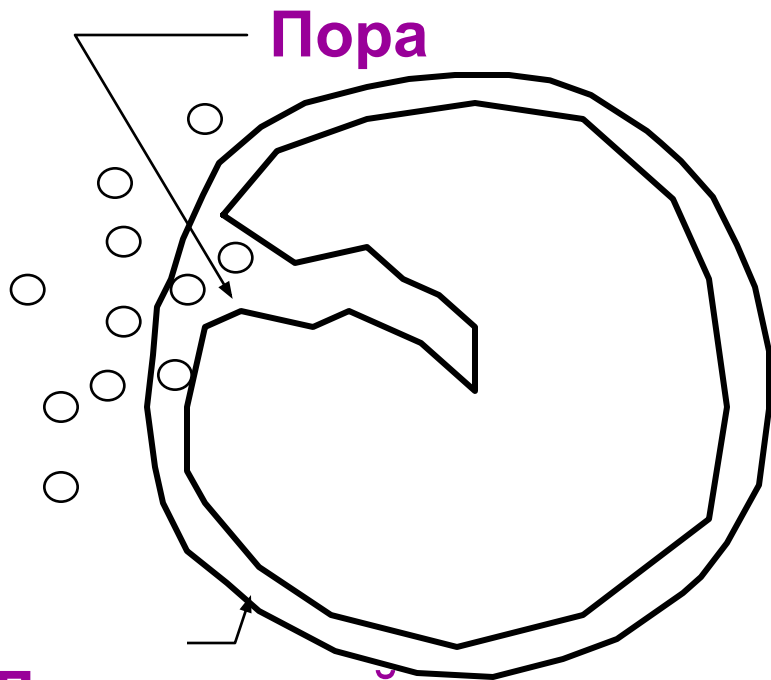
Адсорбция на твердых адсорбентах

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

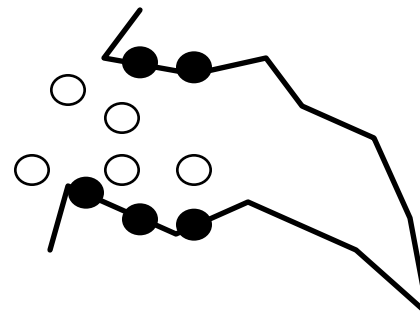
По принципу подобия на неполярных адсорбентах лучше адсорбируются неполярные вещества, **на полярных – полярные**.

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

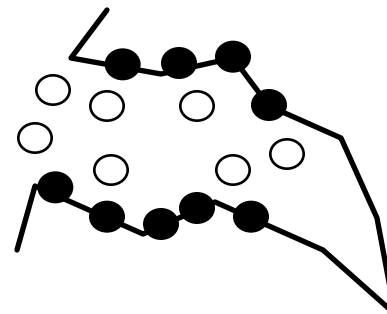
Адсорбционное равновесие на пористых адсорбентах



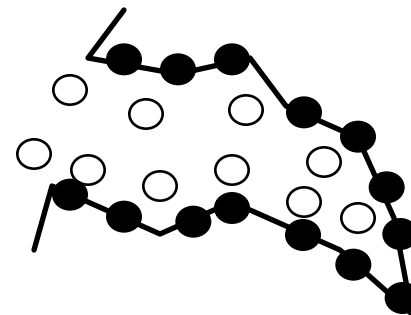
Начало



Позднее



Равновесие



Электролитная адсорбция



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

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 – AgCl ,
адсорбаты: Cl^- , NO_3^- , 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 – AgCl ,
адсорбаты: Br^- , NO_3^- , 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. Таковую 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 (H^+ , Na^+ , Cl^- и др.) либо ионогенные группы ($-SH$, $-NH_2$, $-COOH$ и др.). Эти группы участвуют в ионообменной адсорбции.

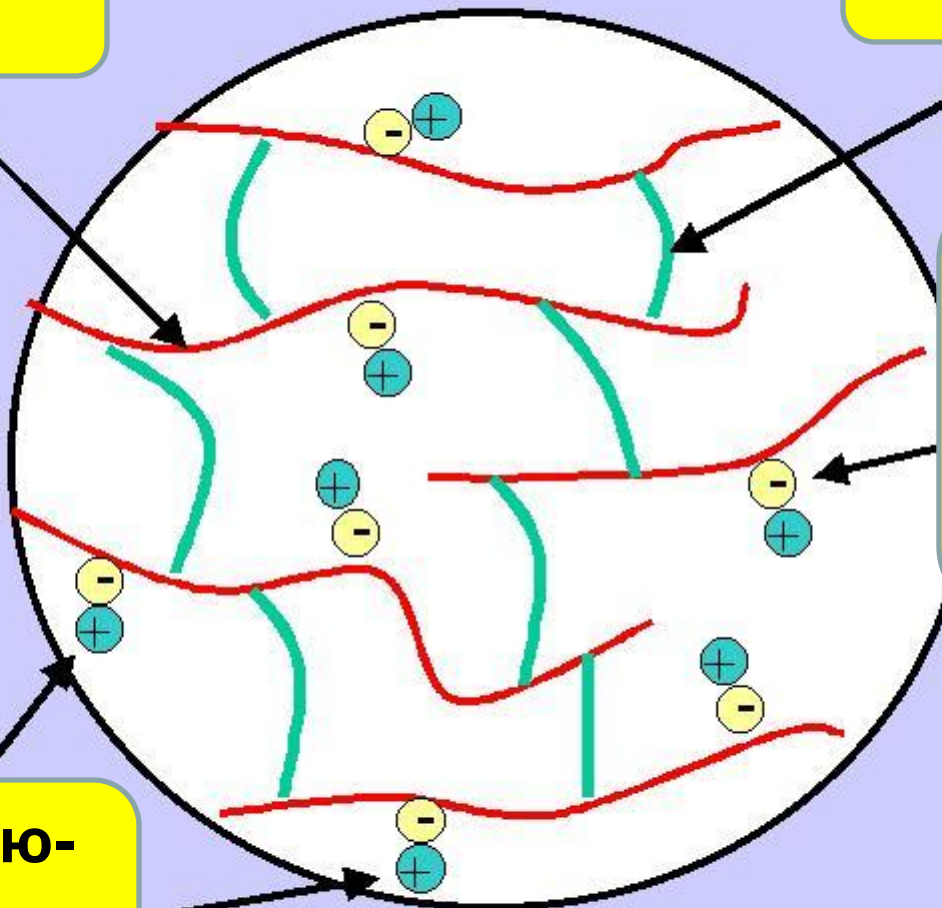
Ионит

Полимерные
цепи

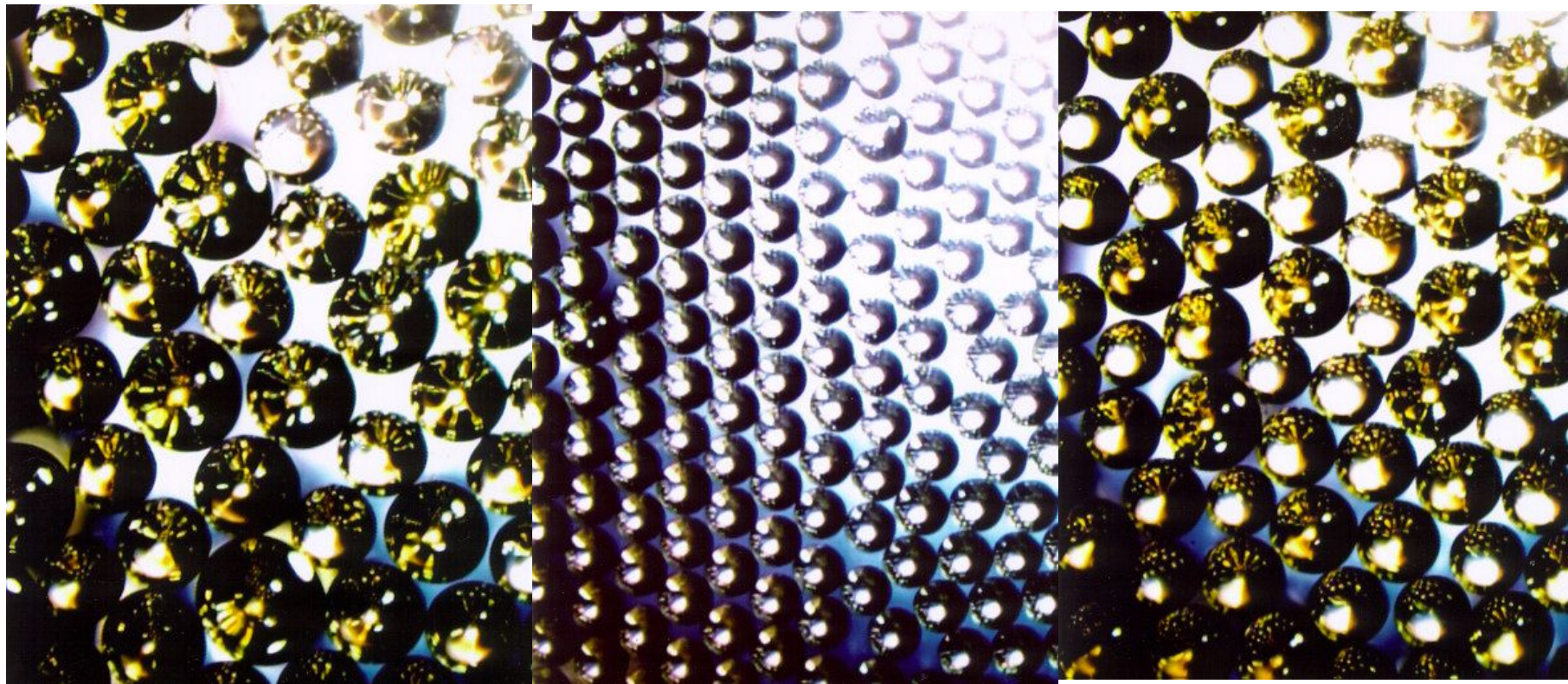
Поперечные
сшивки

Фиксирован-
ные смолы
функциональ-
ные группы

Обменива-
ющиеся
противоионы



Ионообменная адсорбция

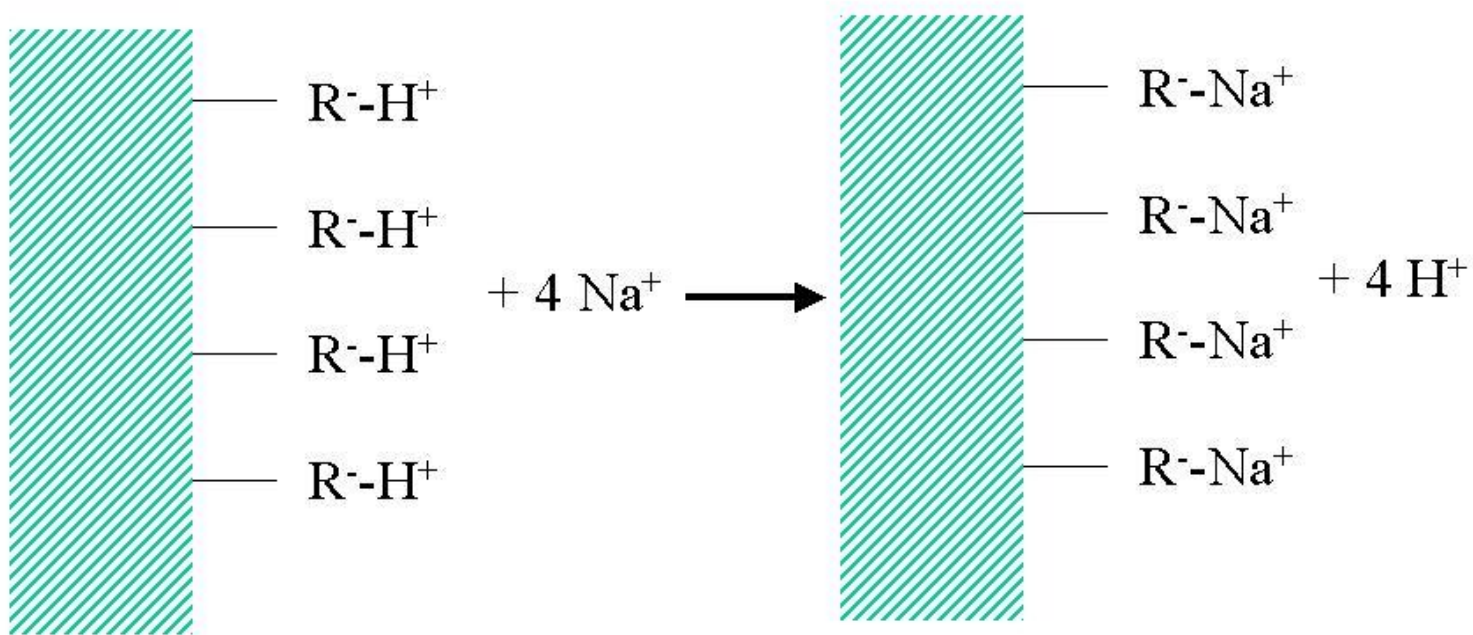


Микрофотографии гранул ионитов

Ионообменная адсорбция

Формулы ионитов в общем виде:

R – H, R – OH, R – COOH.

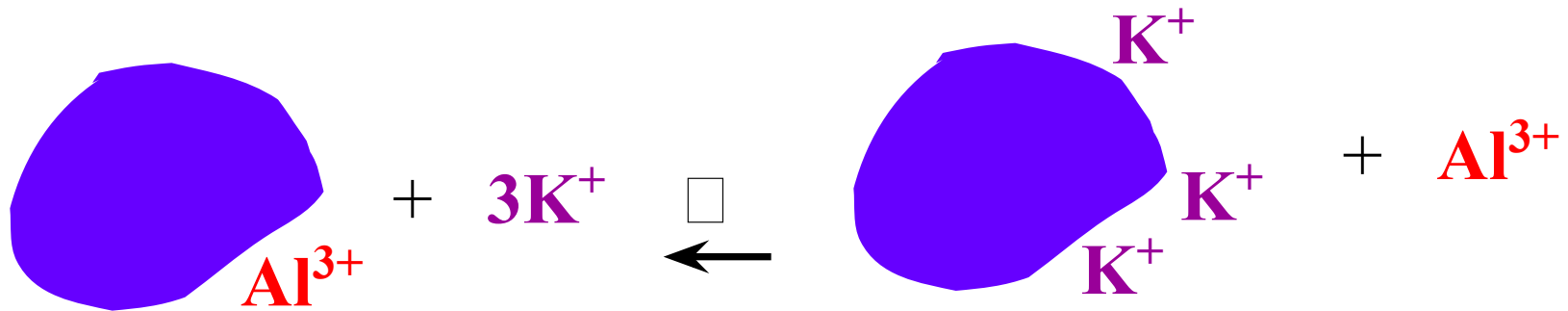
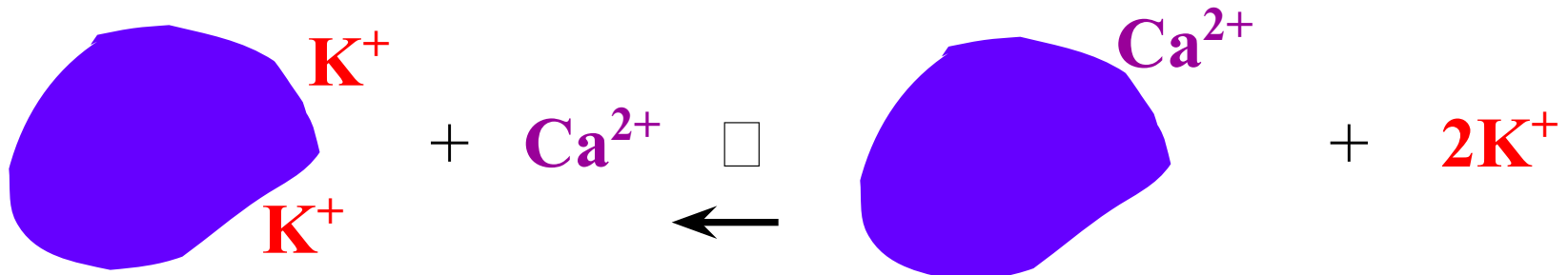


В зависимости от природы обменивающихся ионов, различают:

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



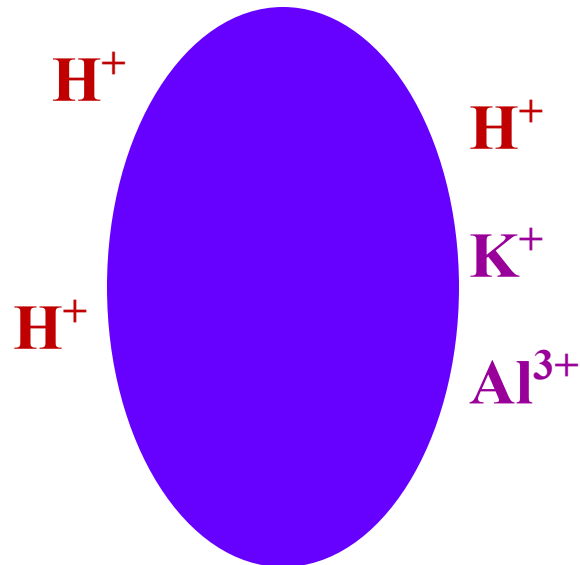
Ионообменная адсорбция



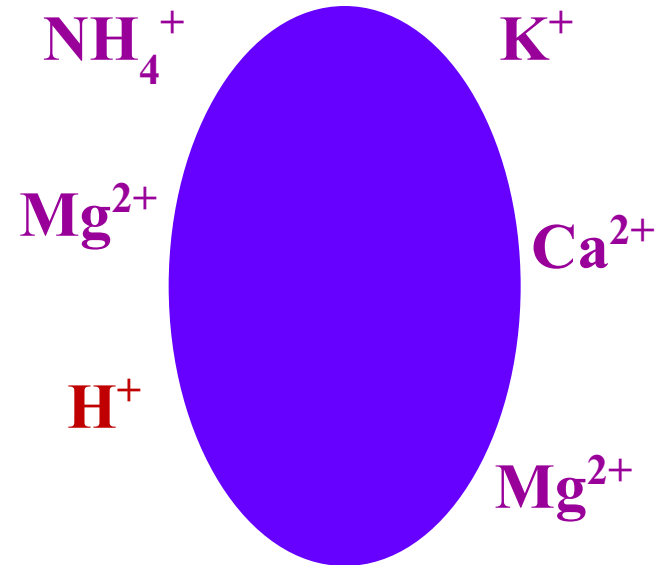
**Катиониты обмениваются
только катионами.**

Ионообменная адсорбция

H^+ -форма

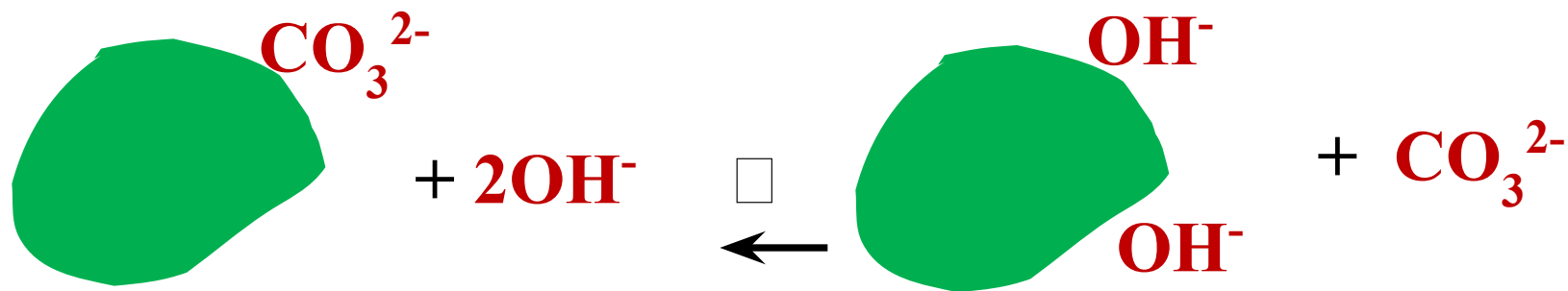
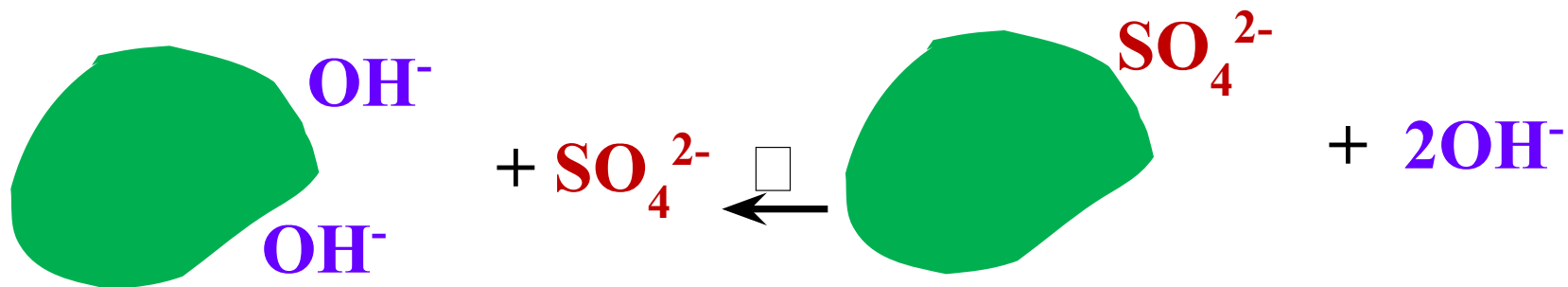


Солевая форма



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;**

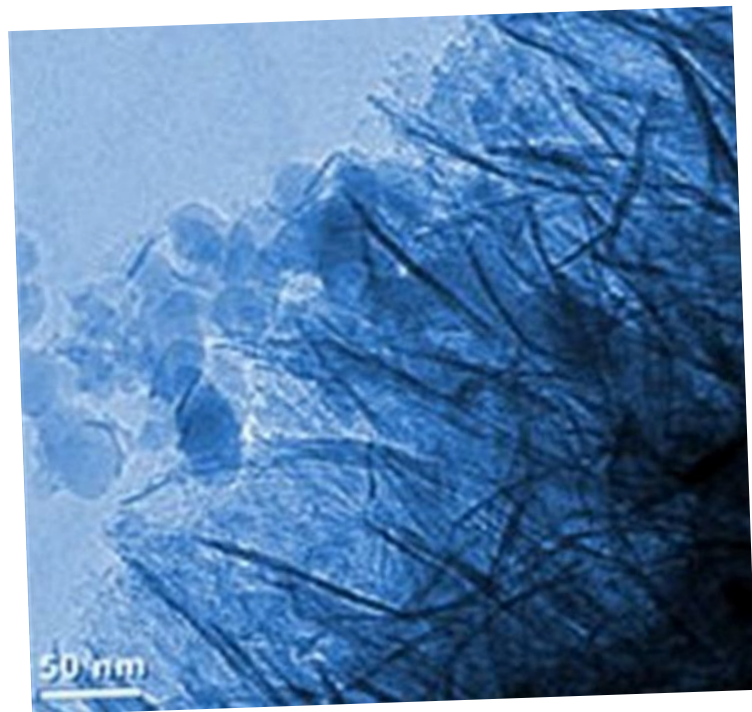


Использование ионитов в фармации и медицине:



- для декальцинирования крови с целью ее консервации;

Использование ионитов в фармации и медицине

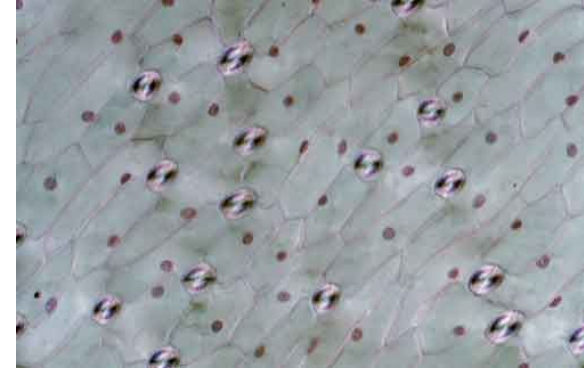


Алюмогель

- **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!**