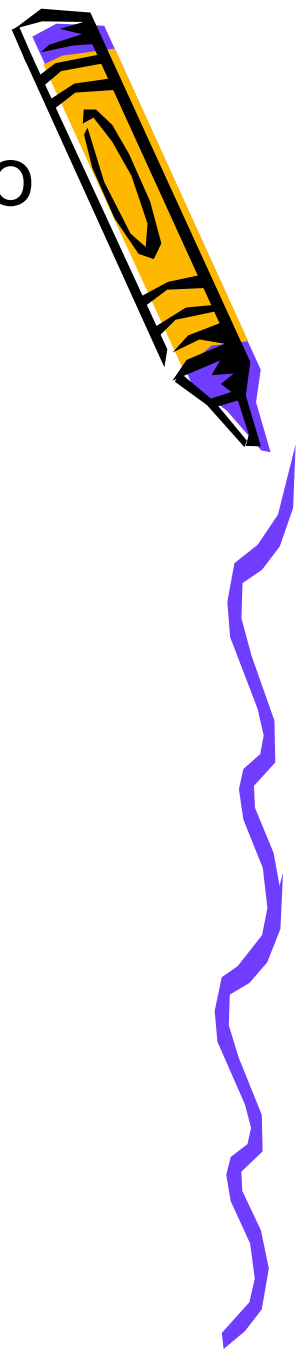




ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ.



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

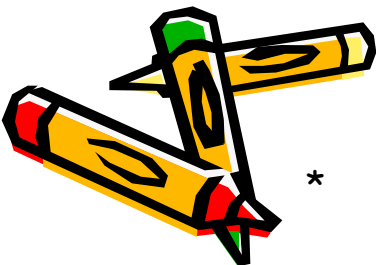


Поверхности раздела

подвижные
ж-г, ж-ж

неподвижные
т-ж, т-г, т-т

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

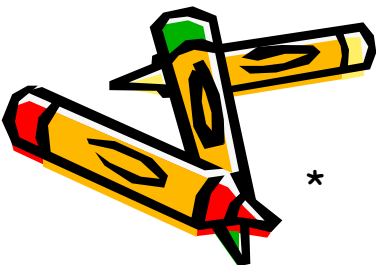
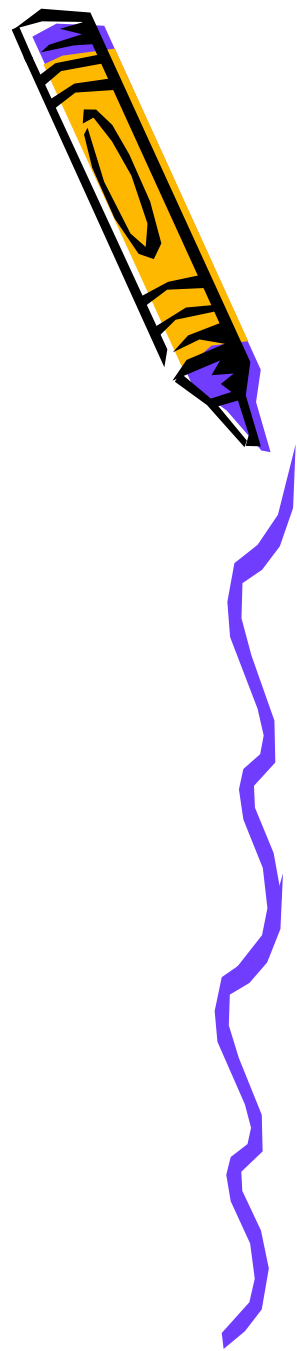


*

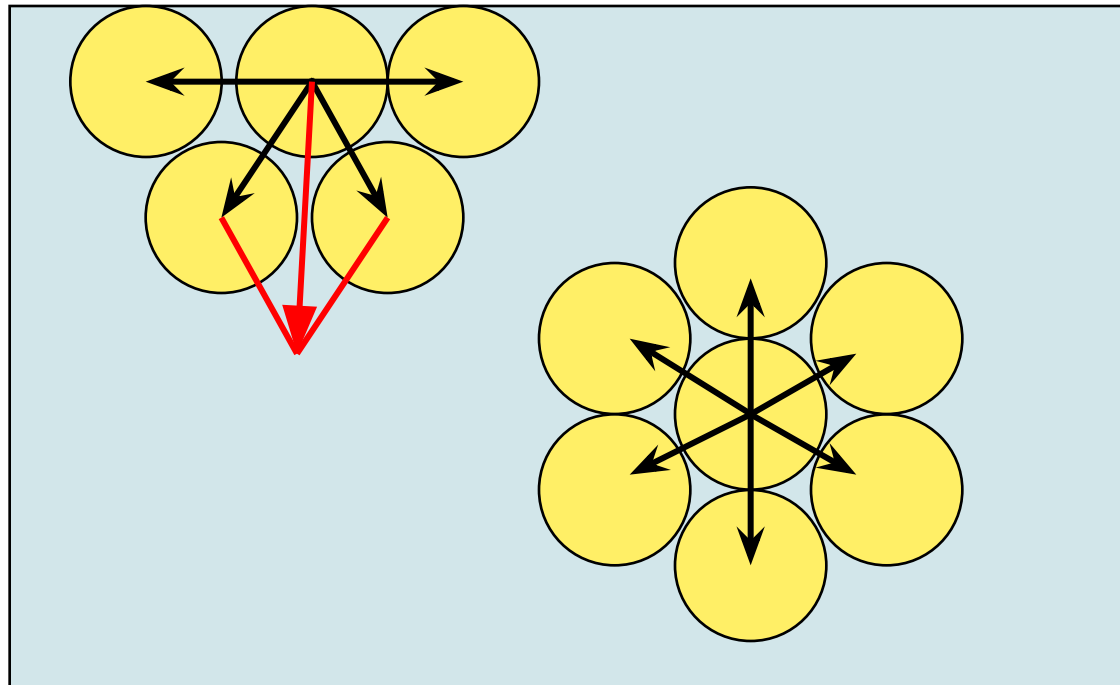
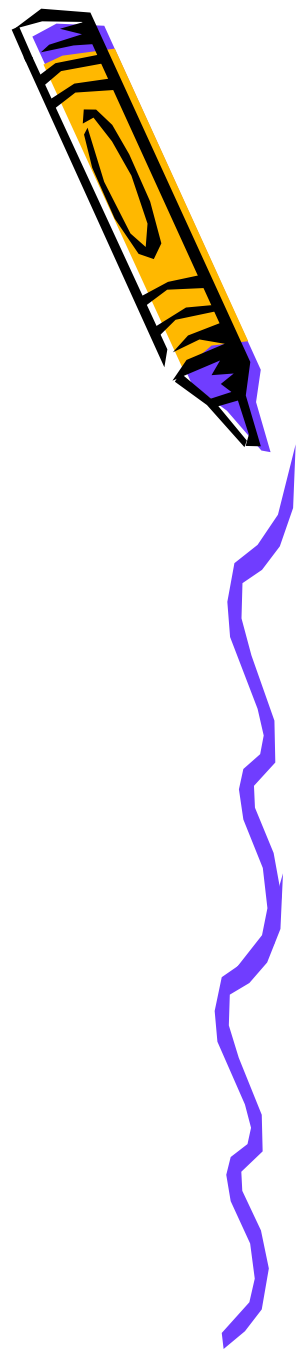


Удельная поверхность $S_{уд}$ – это величина, измеряемая суммарной площадью граничной поверхности фазы $S_{сум}$, отнесенной к объему фазы V :

$$S_{уд} = \frac{S_{сум}}{V}$$



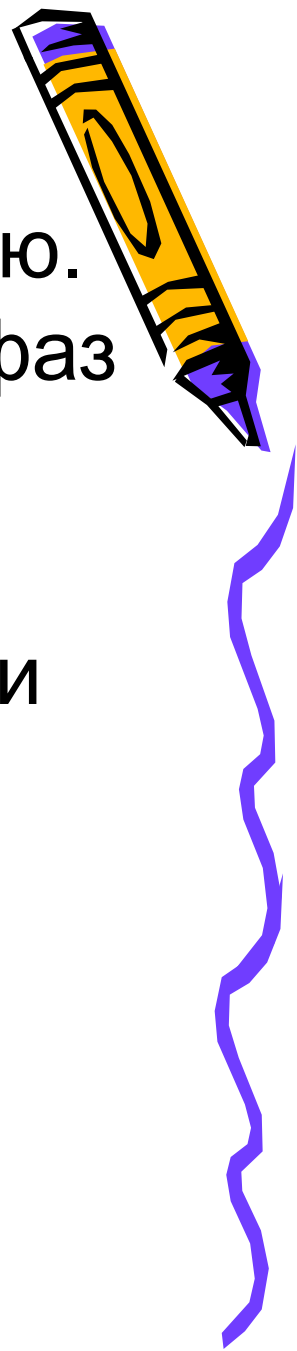
*



*

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.

$$G_s = \sigma \cdot S$$

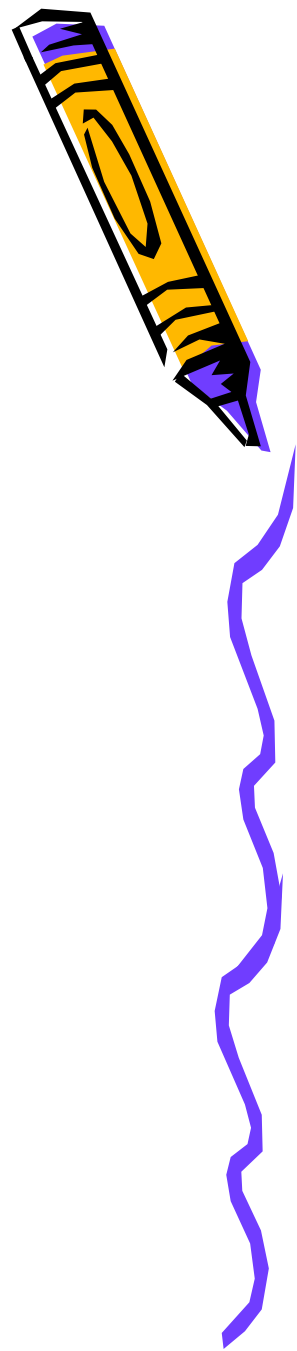
S – площадь раздела фаз,

σ – поверхностное натяжение

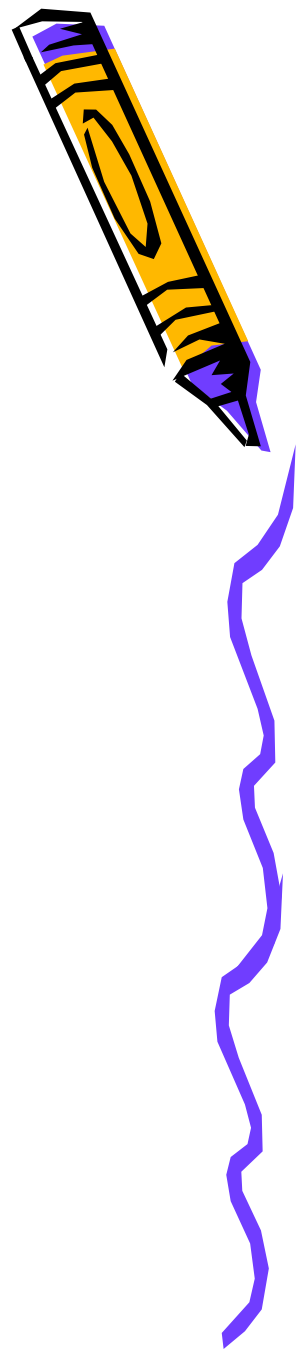


Поверхностное натяжение σ - это величина, численно равная работе, которую необходимо совершить для образования единицы поверхности раздела фаз ($T = \text{const}$)

- 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).

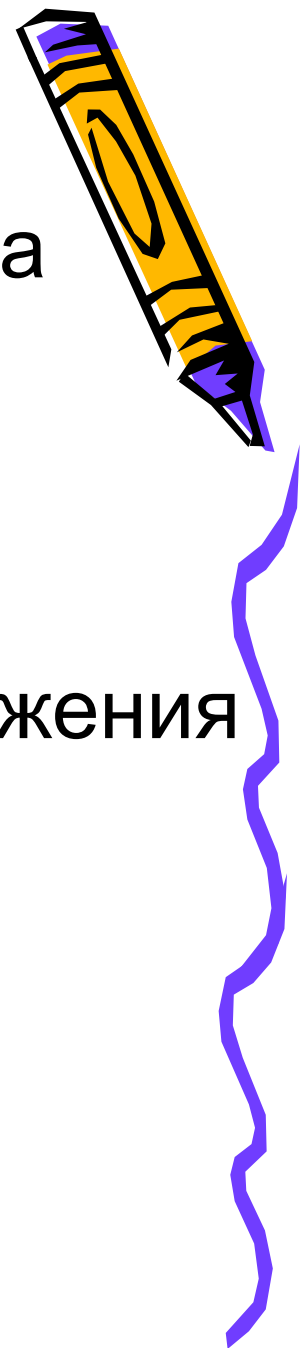


*

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

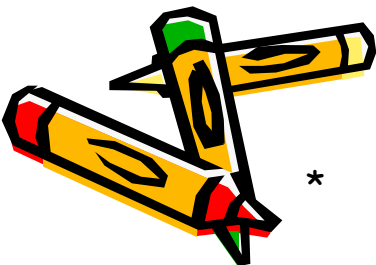
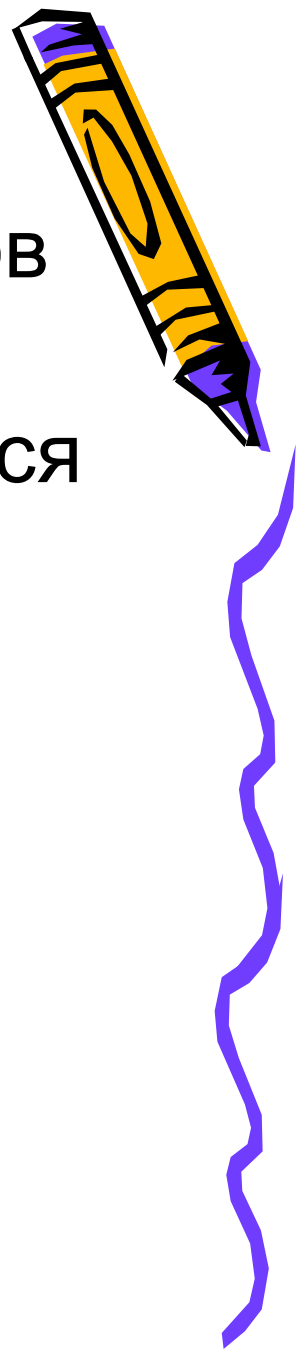
$$g = - \frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$$

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

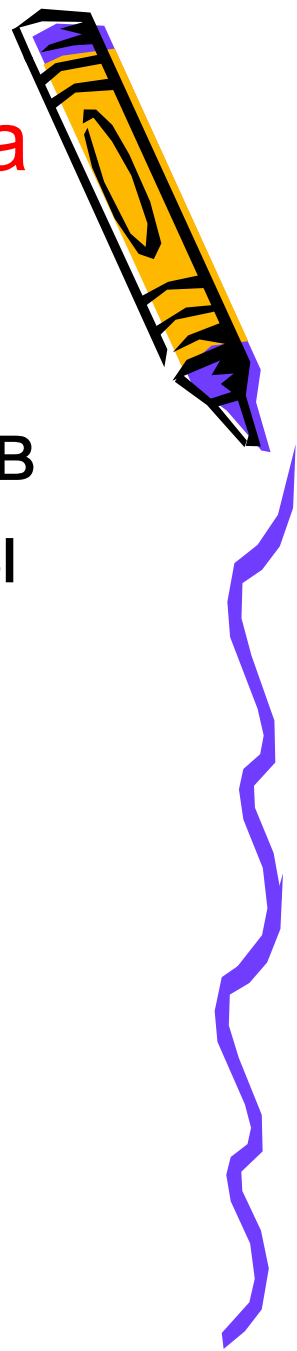


*

По способности изменять
поверхностное натяжение растворов
по сравнению с чистым
растворителем все вещества делятся
на три типа:

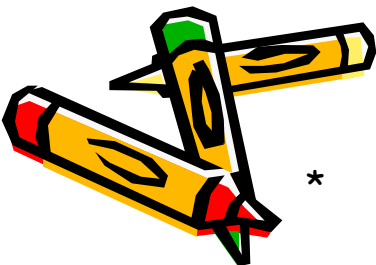
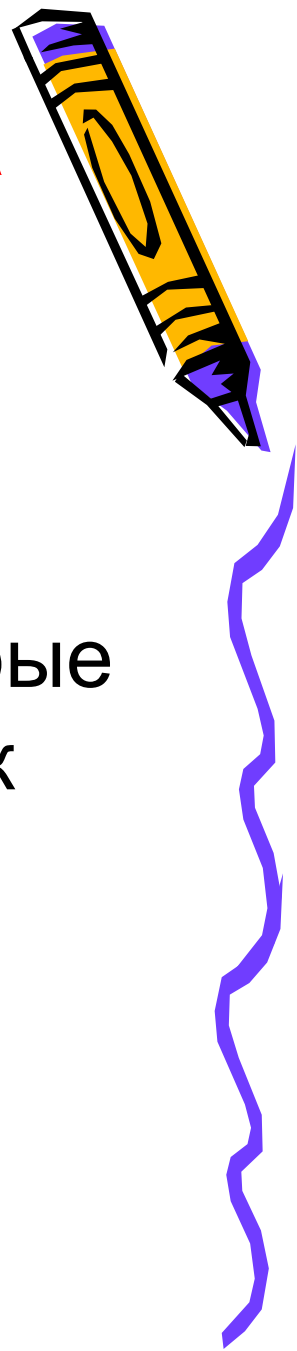


1. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) ($\sigma_{\text{р-ра}} < \sigma_0$), концентрация растворенных веществ в поверхностном слое больше, чем в объеме раствора (спирты, кислоты алифатического ряда, сложные эфиры, белки);



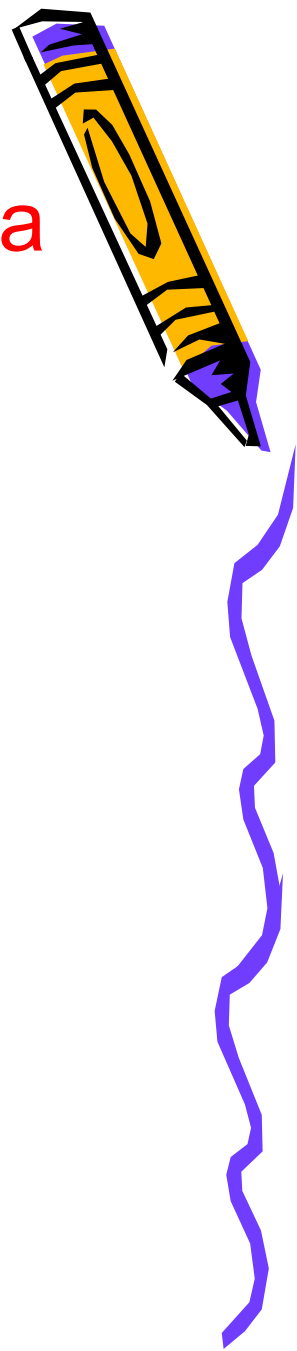
*

2. Поверхностно-инактивные вещества (ПИН) ($\sigma_{\text{р-ра}} > \sigma_0$), 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.);



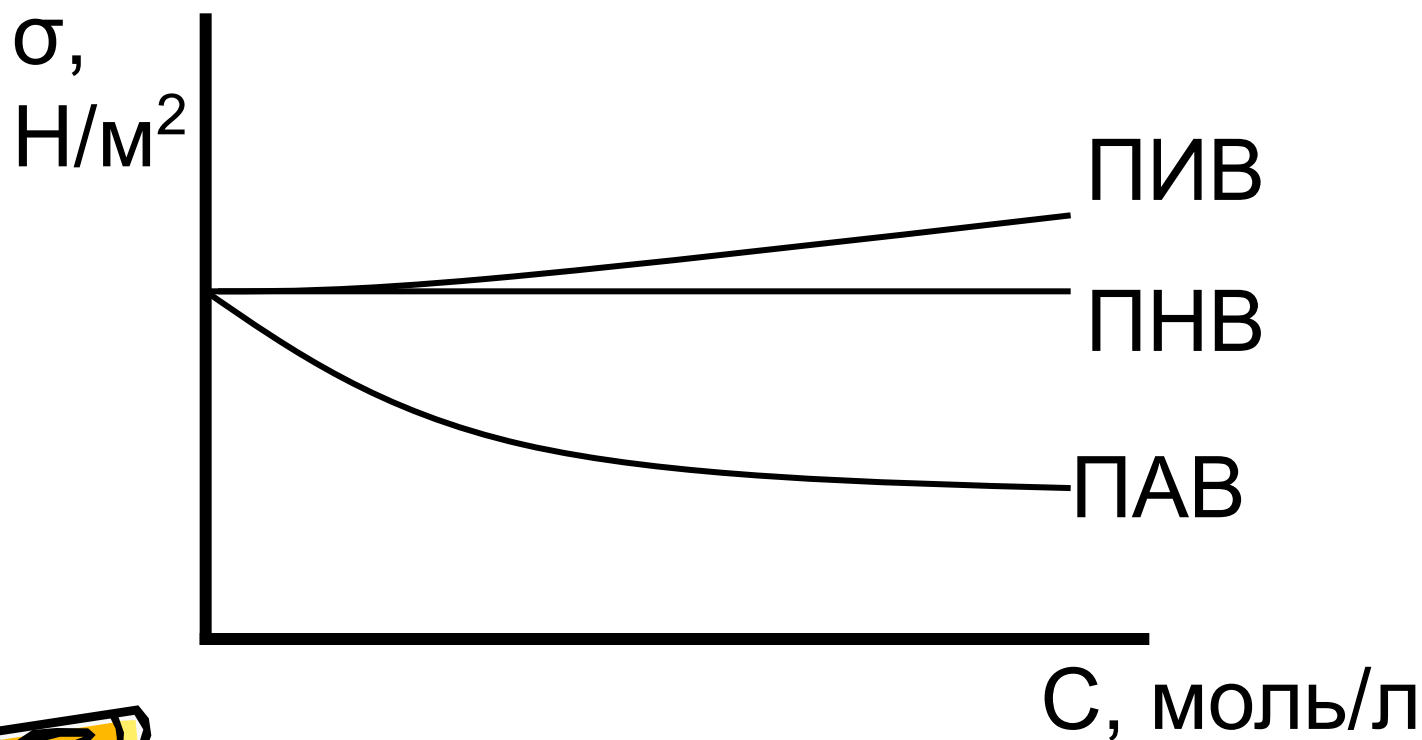
*

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

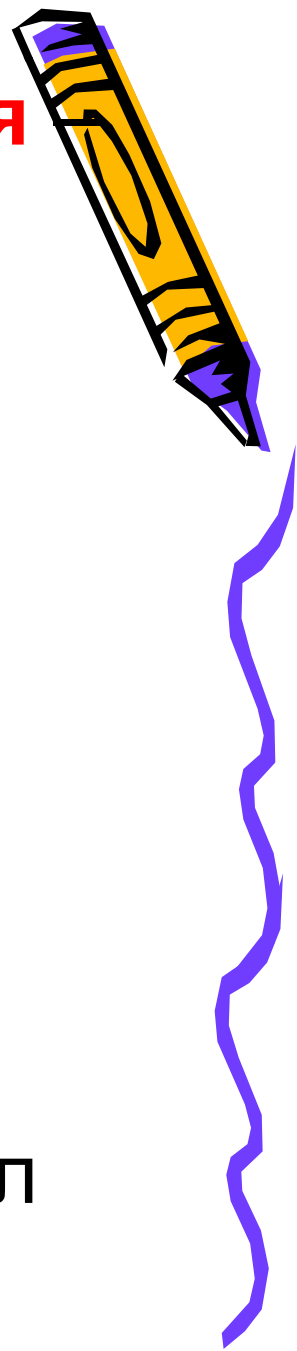


Изотерма поверхностного натяжения

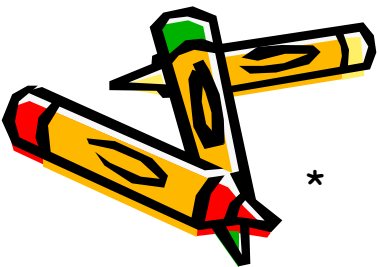
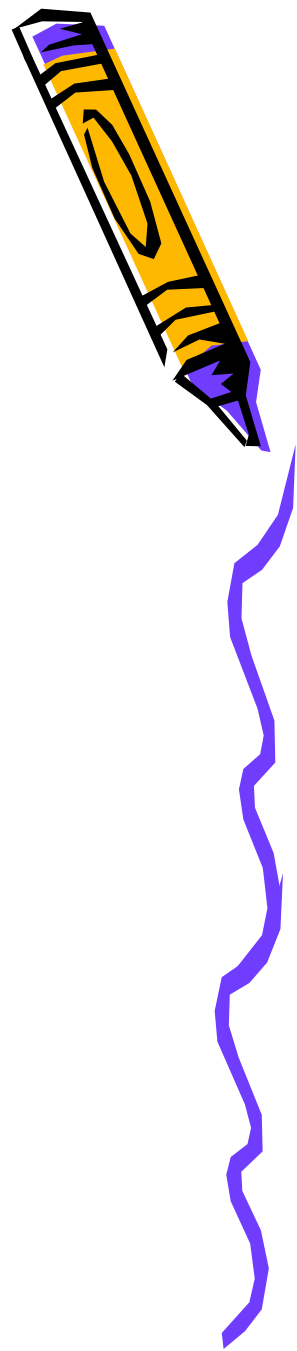
это зависимость поверхностного
натяжения от концентрации
растворенного вещества ($T = \text{const}$)



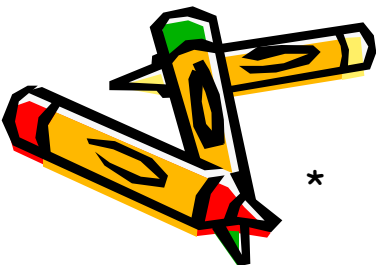
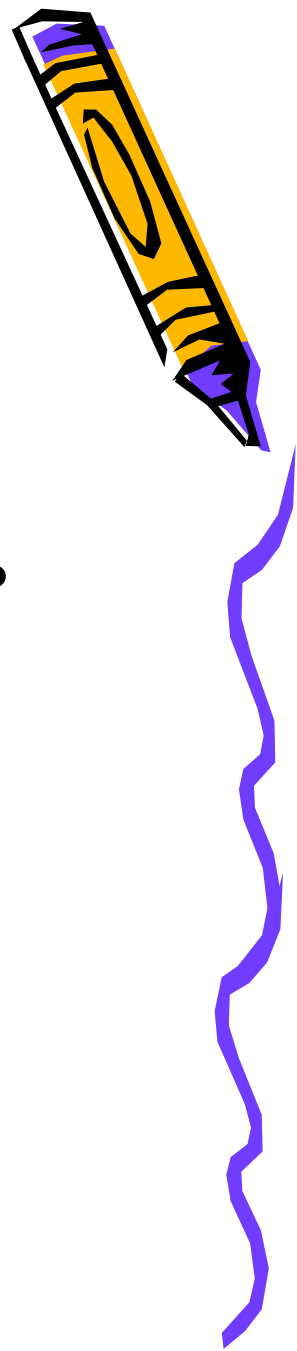
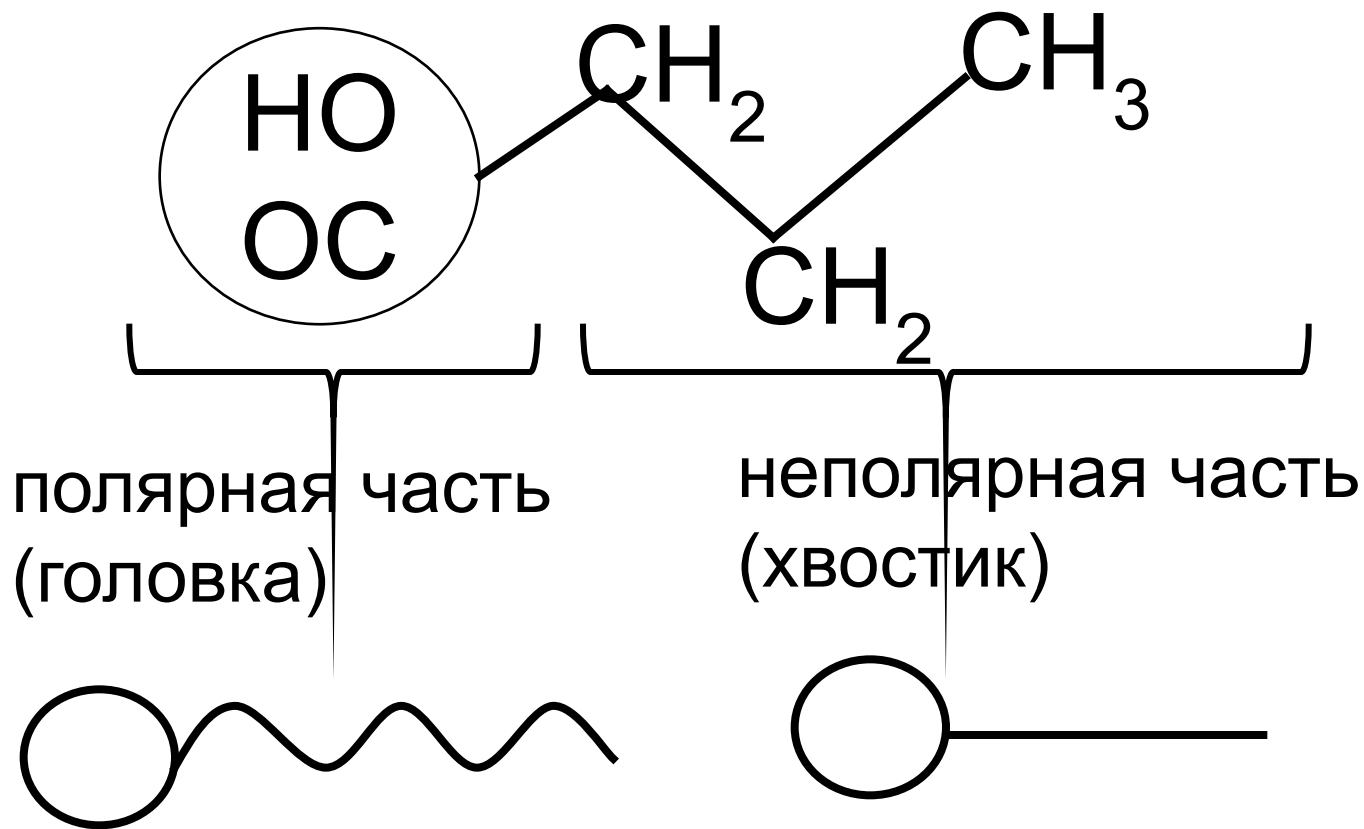
*



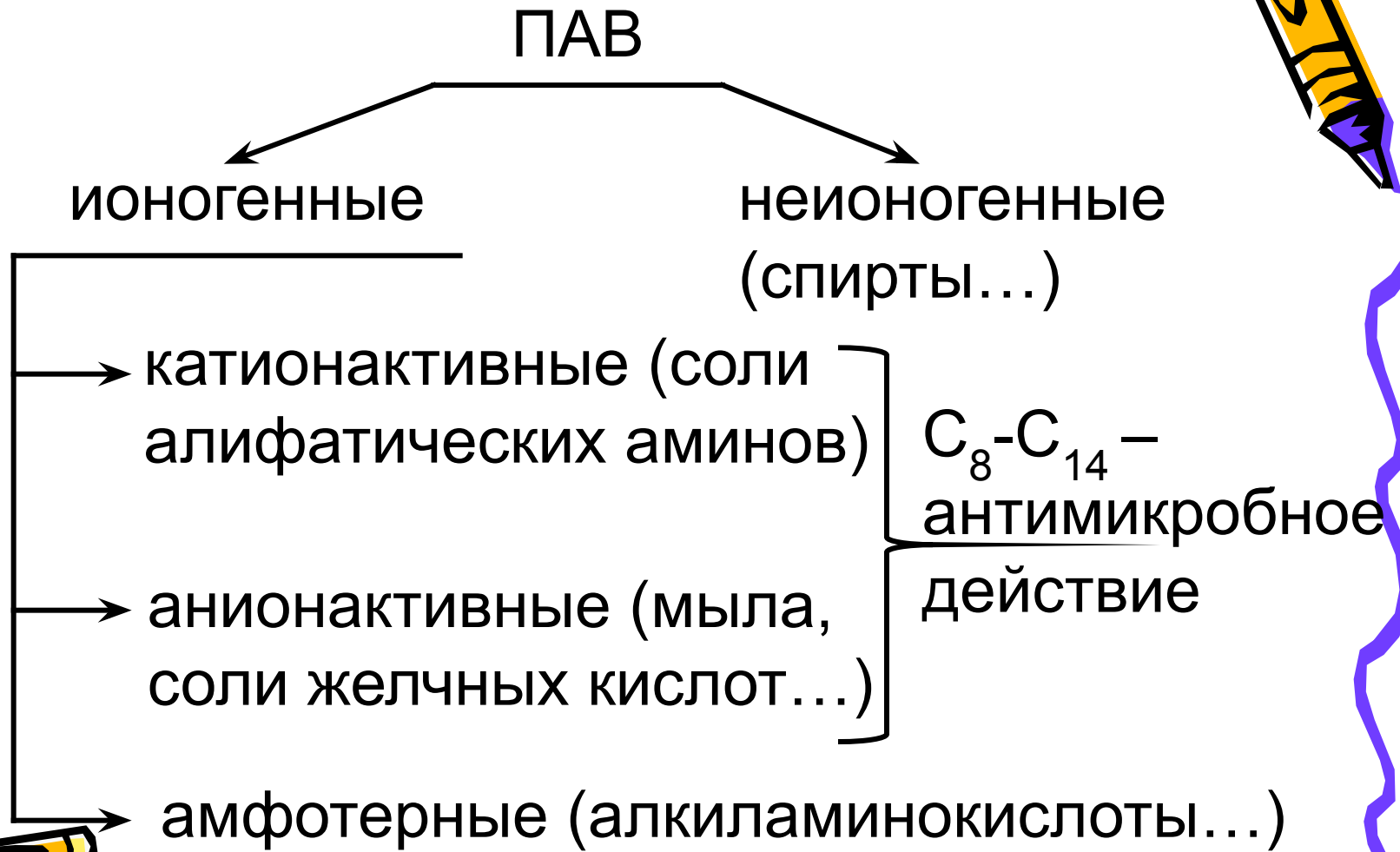
В состав организмов входит множество ПАВ: соли жирных кислот, желчные кислоты и их соли, фосфолипиды...



*

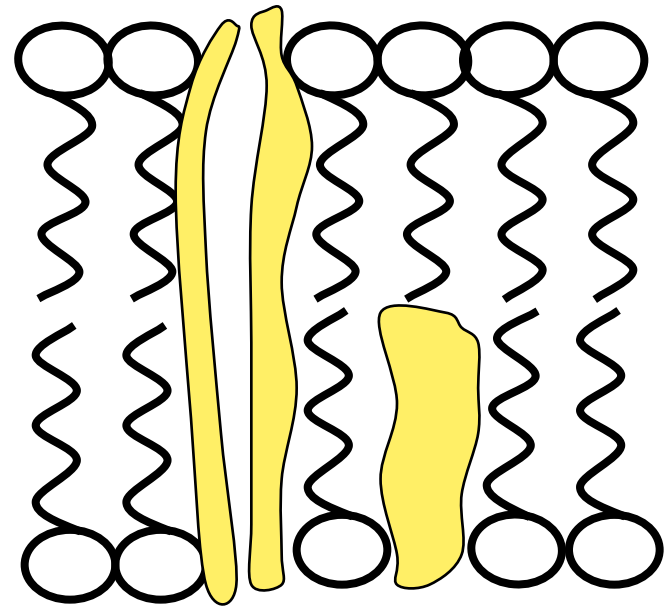
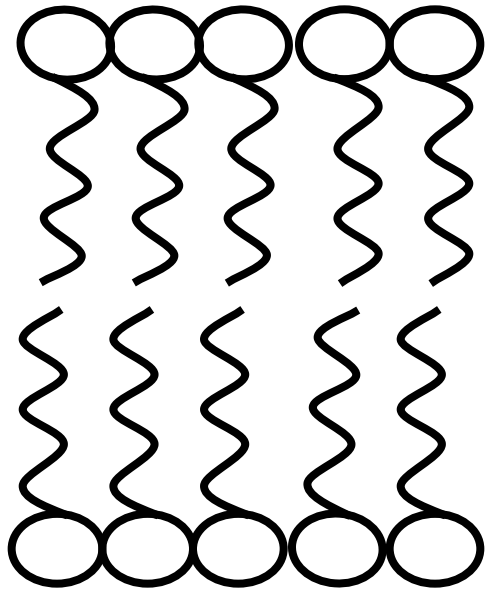


Классификация ПАВ:



*

Модели биологических мембран



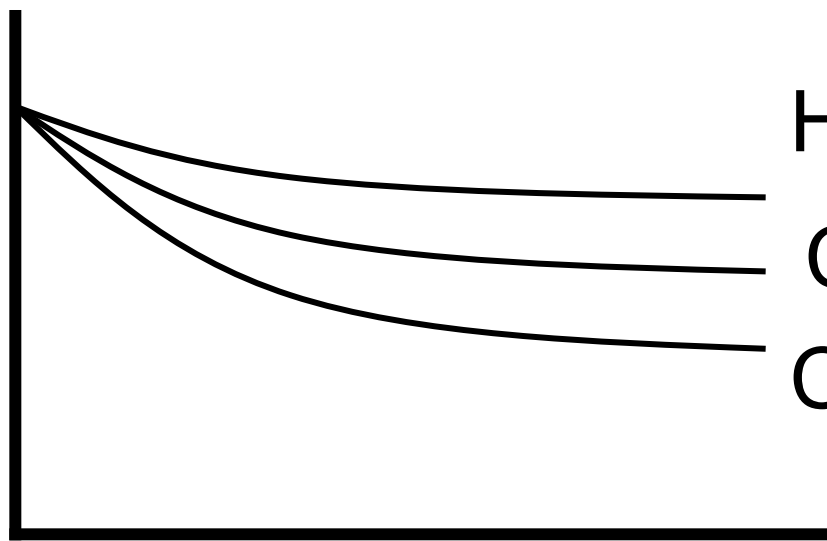
*

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

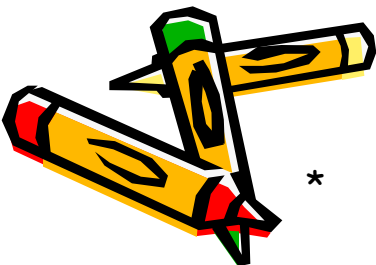


HCOOH

CH_3COOH

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

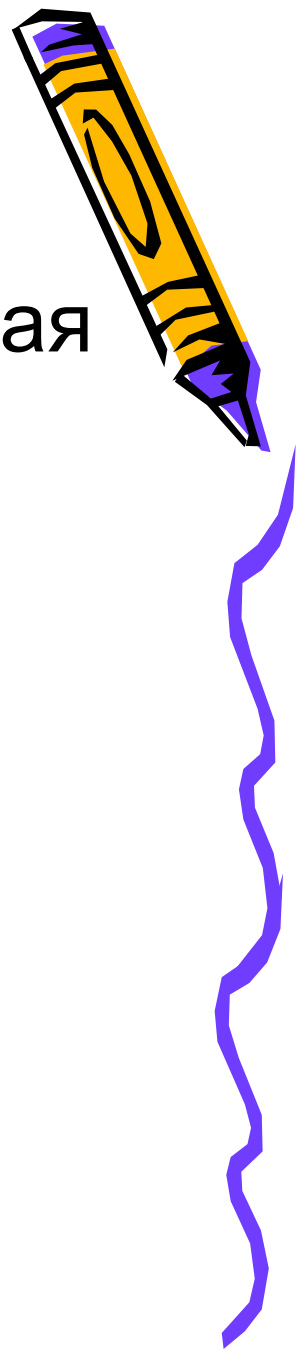
C , моль/л



*

ПЯ:

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

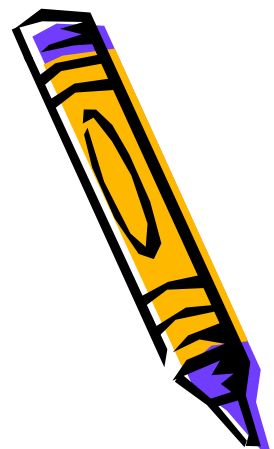


*

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)

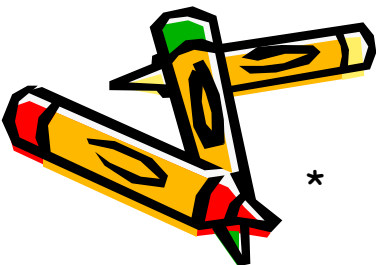
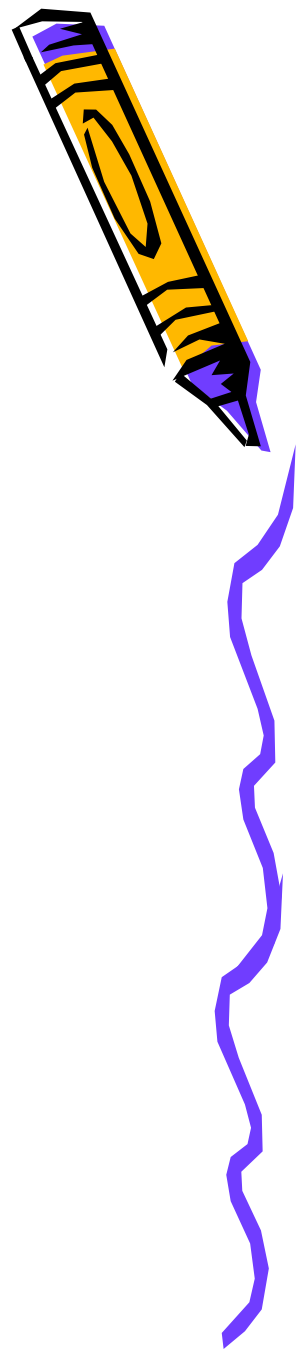


*

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

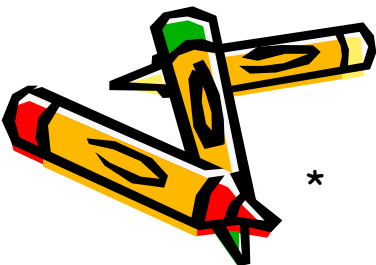
Хемосорбция – сорбция с образованием химических связей.

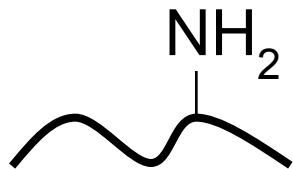
Десорбция – процесс обратный сорбции



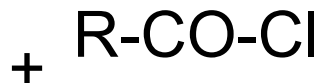
*

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

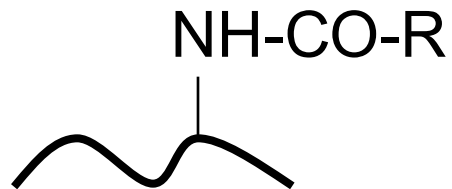




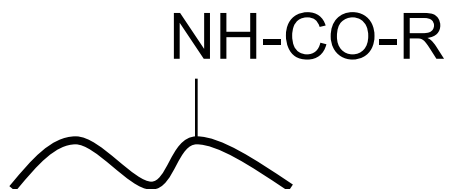
матрица



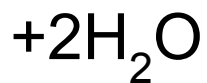
противовоспалительное
средство



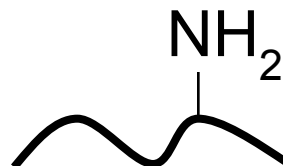
конъюгат лекарства



конъюгат лекарства



кишечник



матрица



Освобожденное
лекарственное
средство

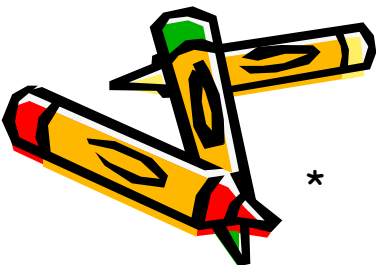


*



Адсорбция молекул на твердых адсорбентах зависит от:

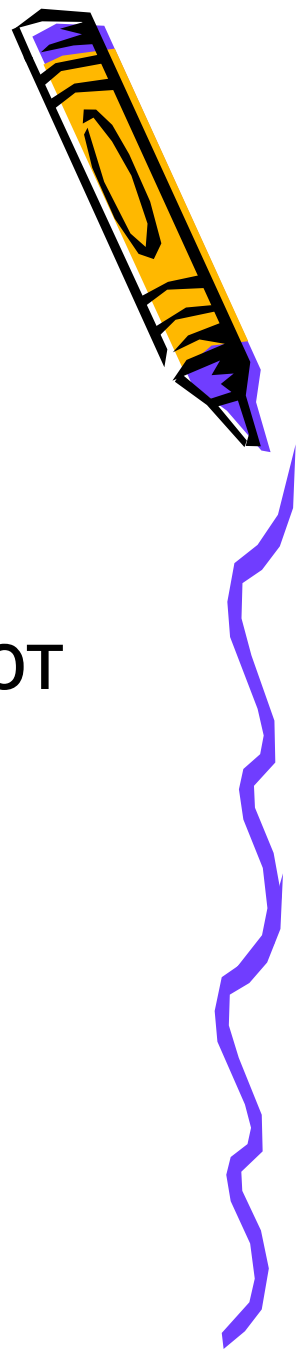
1. природы адсорбента,
2. природы растворителя,
3. природы поглощаемого вещества,
4. концентрации раствора,
5. температуры.



*

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

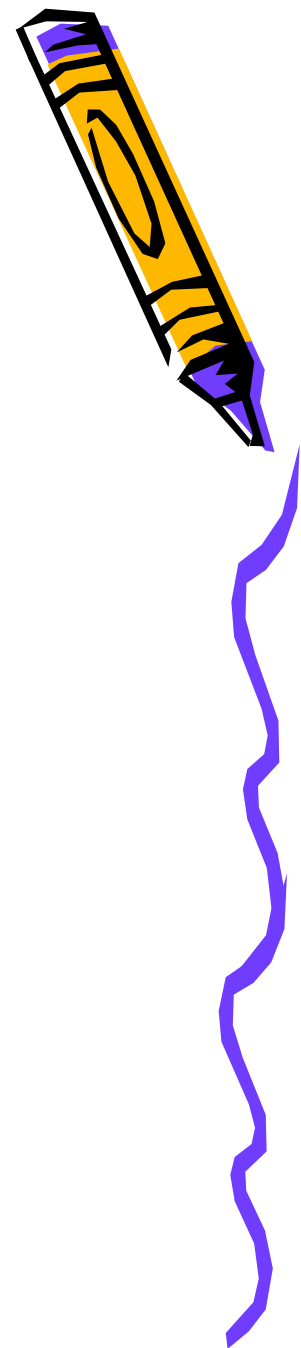
$$\Gamma = - \frac{C}{R \cdot T} \frac{\Delta \sigma}{\Delta C}$$

- Изотерма адсорбции Френдлиха

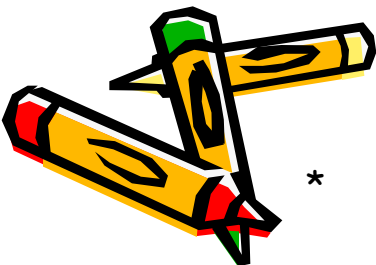
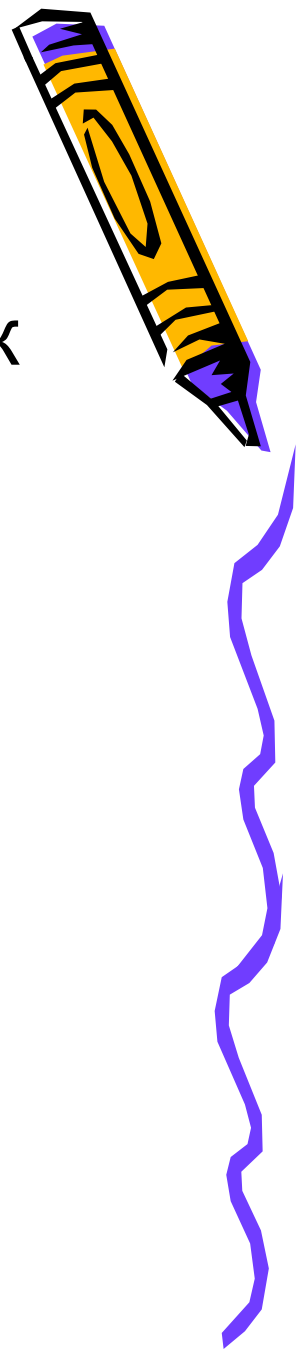
$$\Gamma = \frac{k \cdot C^n}{1 + k \cdot C^n}$$

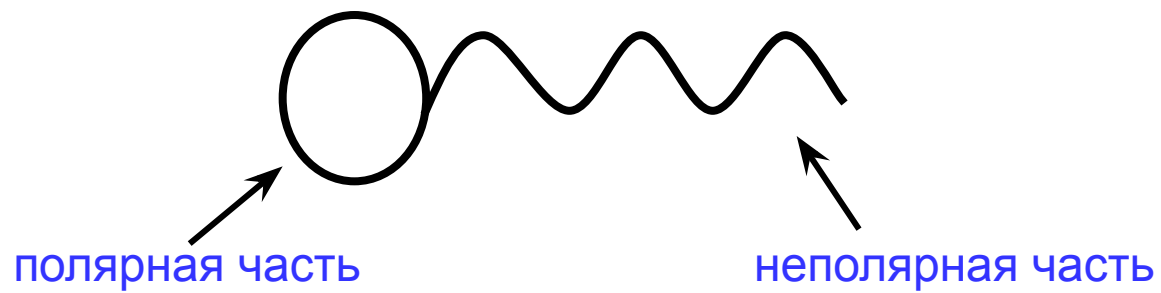
- Изотерма адсорбции Ленгмюра

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

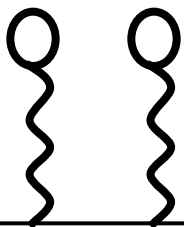


При адсорбции ПАВ полярный фрагмент всегда обращен к полярной (гидрофильной) фазе – к воде, силикагелю, а неполярный фрагмент – к неполярной (гидрофобной) фазе – активированному углю, маслу.





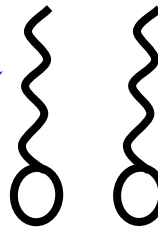
вода



полярная фаза

неполярная фаза

бензол



активированный
уголь

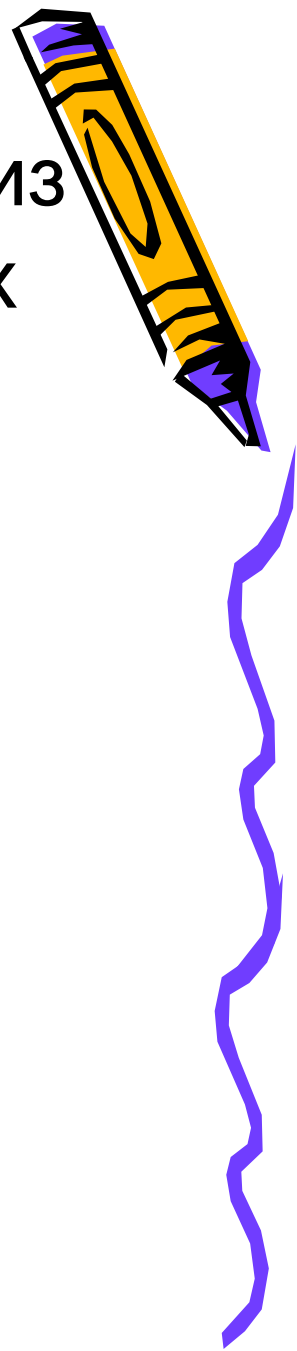
силикагель



*

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

Ионнообменная + избирательная



*

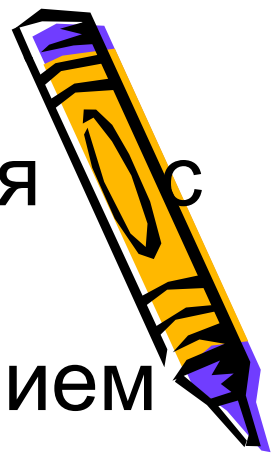
Особенности ионной адсорбции:

- 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.



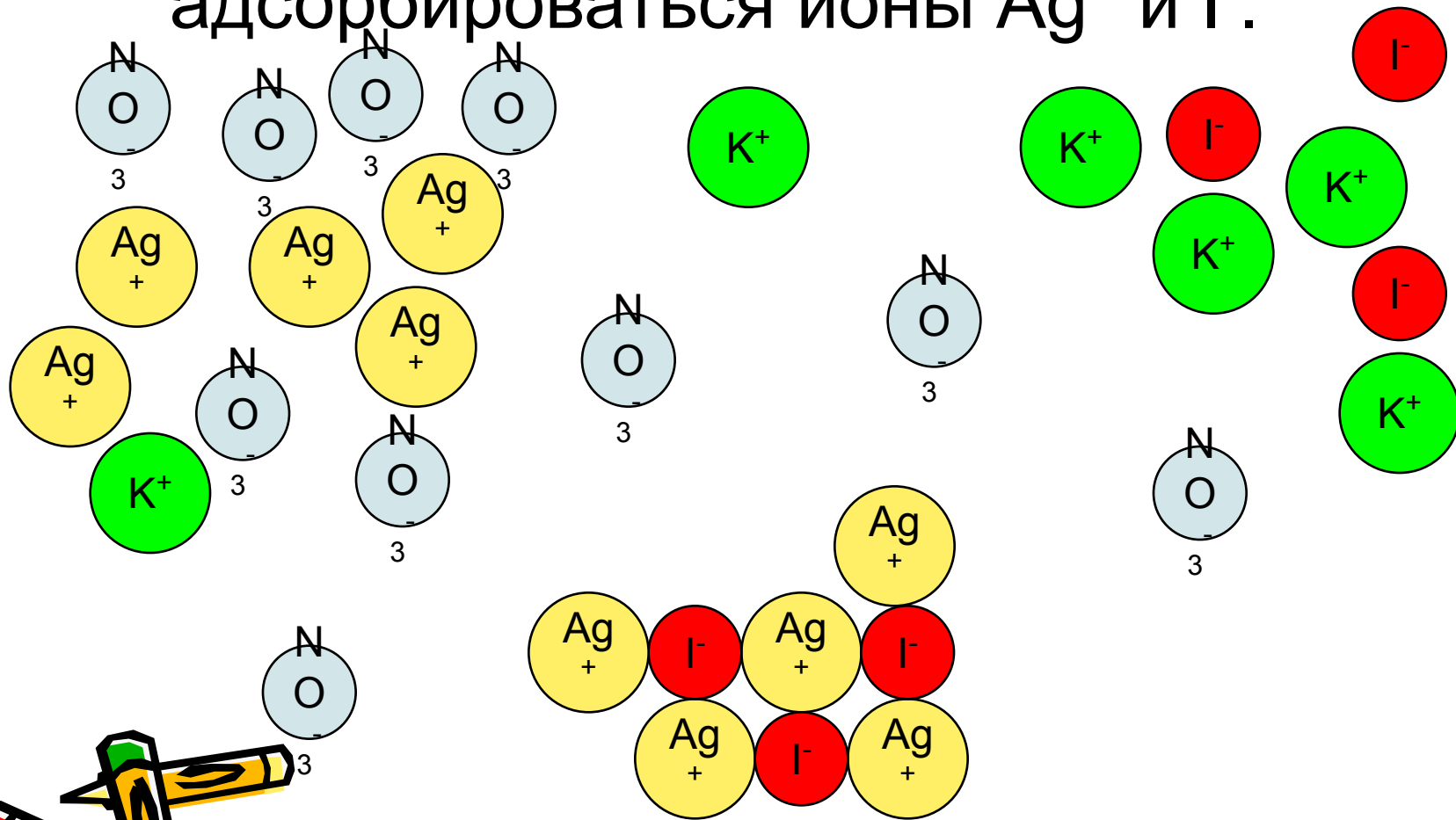
*

Правило Панета-Фаянса:

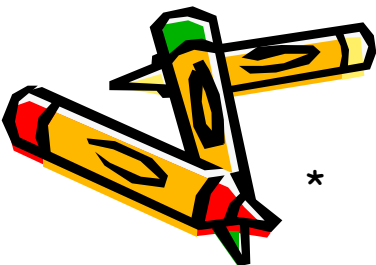
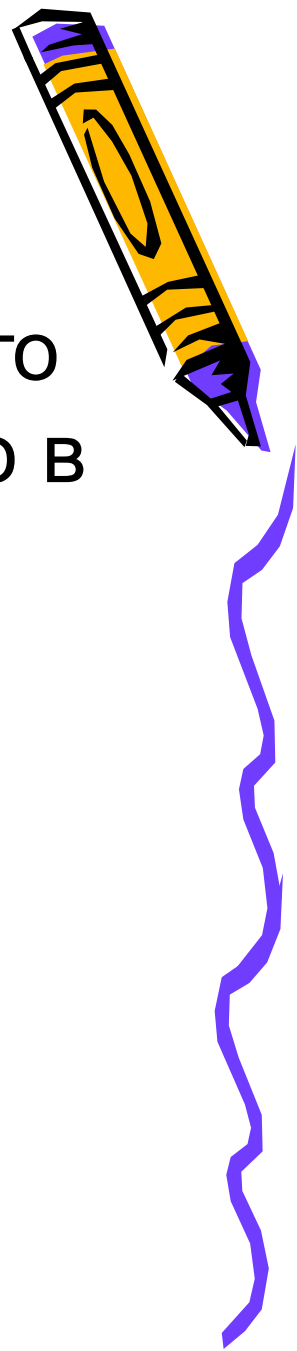
на поверхности кристалла преимущественно адсорбируются те ионы, которые входят в состав кристаллической решетки адсорбента или изоморфны им по строению и могут достроить кристаллическую решетку.



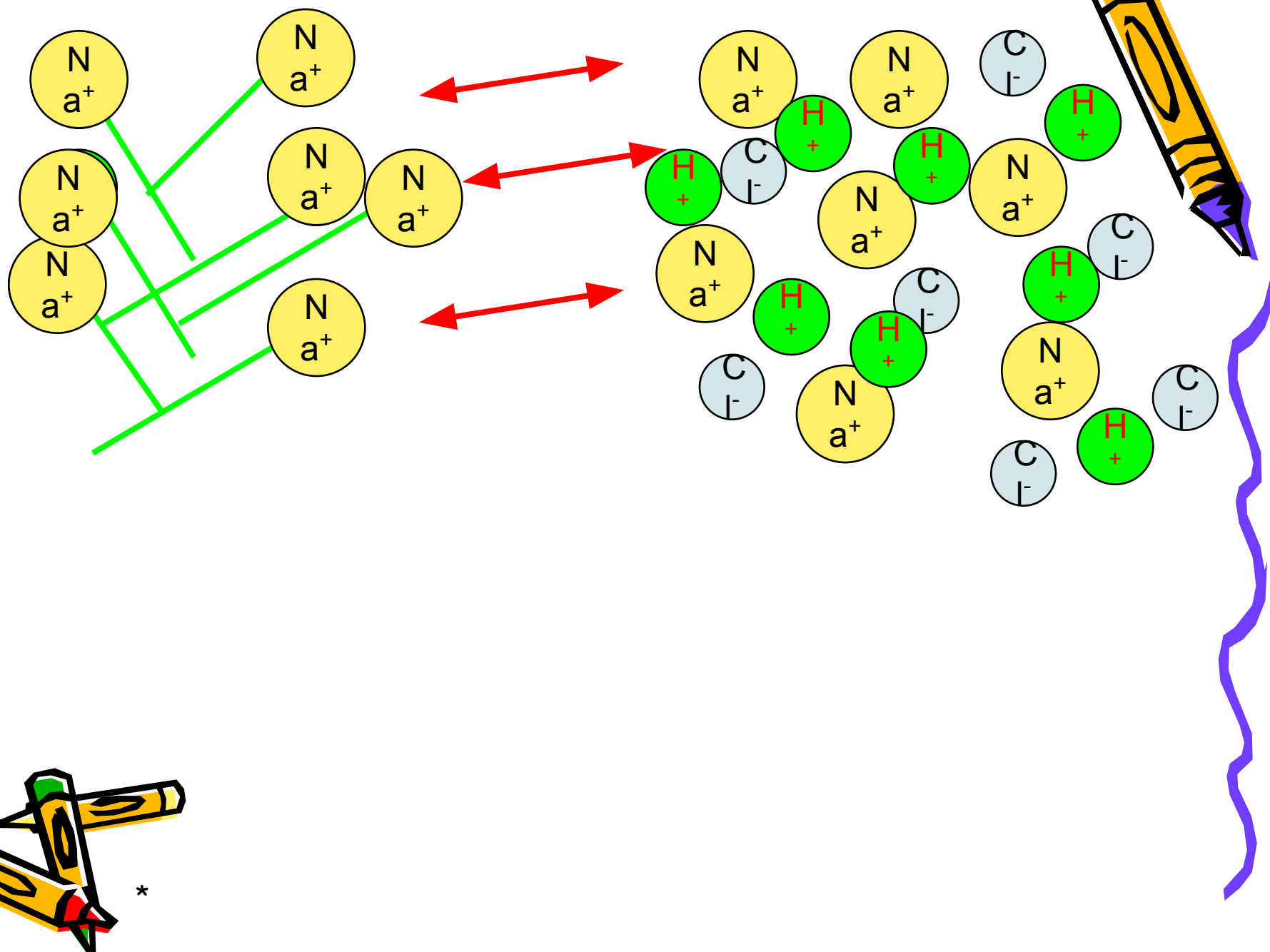
При добавлении к раствору AgNO_3 раствора KI на осадке AgI будут адсорбироваться ионы Ag^+ и I^- .



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

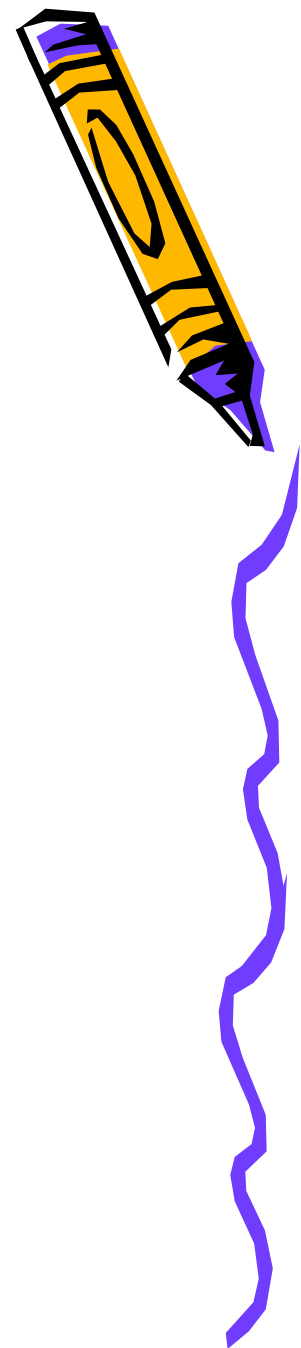


*



Иониты = аниониты + катиониты

На ИА основана хроматография –
метод определения и разделения
веществ



ИА используется для



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

Аниониты –антацидные средства.

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



*