Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет
им. акад. И. П. Павлова

Кафедра общей и биоорганической химии

Поверхностные явления. Сорбционные процессы

Коллоидная химия

Раздел физической химии, изучающий поверхностные явления и коллоидно-дисперсные системы.

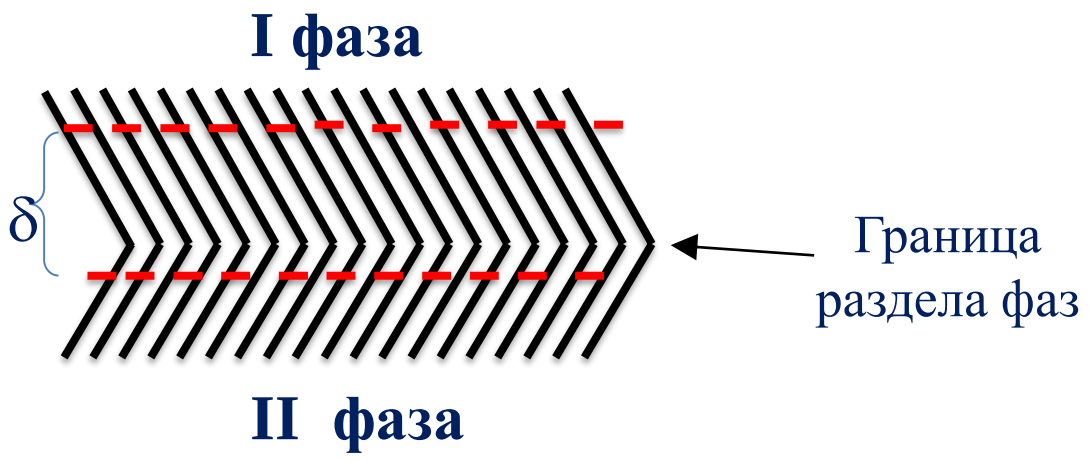
Дисперсная система — система, состоящая из двух и более веществ, в которой вещества раздроблены (***дисперсная фаза***) и равномерно распределены в объёме другого вещества (***дисперсионная среда***).

Коллоиды — это микрогетерогенные системы, содержащие вещества с высокой степенью раздробленности ($a = 10^{-9}$–10^{-6} М или 1–1000 нм.)

Истинные растворы		**Коллоидные системы**		**Грубодисперсные системы**
10^{-12} (м)	10^{-11}–10^{-10} (м)	10^{-9}–10^{-7} (м)	10^{-6}–10^{-4} (м)	$>10^{-4}$ (м)
Ионная дисперсность	Молекулярная дисперсность	Ультрамикро-гетерогенная дисперсность	Микрогетерогенная дисперсность	Дисперсные системы физических тел

Особенности свойств коллоидных систем обусловлены поверхностными явлениями на границе раздела фаз и наличием поверхностного слоя.

Схема поверхностного слоя



Толщина поверхностного слоя (δ) равна расстоянию по обе стороны от границы раздела фаз, за пределами которого свойства слоя перестают отличаться от свойств в объёме фаз.

Молекулы поверхностного слоя имеют иное энергетическое состояние и другую ориентацию, чем в объёмах фаз.

$$\Delta G_{\text{сист}} = \Delta G_V + \Delta G_S \qquad \Delta G_S = \sigma \cdot S_{\text{уд}}$$

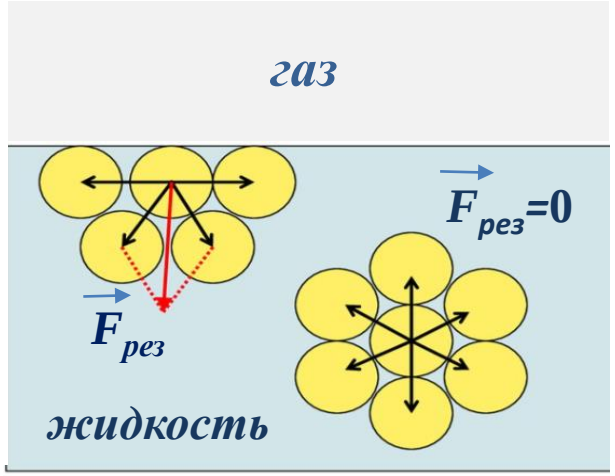
G_V — энергия Гиббса объемной фазы, G_S — поверхностная энергия Гиббса

σ – поверхностное натяжение,

$$S_{\text{уд}} = S_{\text{общ}} / m_{\text{дисп. фазы}} \quad \text{или} \quad S_{\text{уд}} = S_{\text{общ}} / V_{\text{дисп. фазы}}$$

Чем меньше размер частиц дисперсной фазы, тем больше площадь межфазной поверхности и тем больше поверхностная энергия Гиббса.

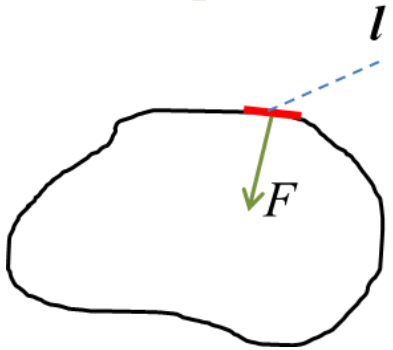
Поверхностная энергия Гиббса (G_S) – избыток энергии Гиббса поверхностного слоя, обусловленный неполной компенсированностью межмолекулярных сил притяжения у молекул поверхностного слоя вследствие их слабого взаимодействия с граничащей фазой.



Силовое определение поверхностного натяжения

Силу, действующую на отрезок l, который лежит на поверхности раздела фаз, и направленную по касательной к поверхности, называют ***поверхностным натяжением σ***:

$$F = \sigma \cdot l$$



F — сила поверхностного натяжения, Н;
σ — коэффициент поверхностного натяжения или просто поверхностное натяжение Н/м;
l — длина отрезка, м.

Поверхностное натяжение как сила позволяет воде выдержать вес водомерки.

Энергетическое определение поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение — величина, равная работе создания единицы площади поверхности:

$$W = \sigma \cdot S$$

W — работа по созданию поверхности раздела фаз площадью s, Дж;
σ — работа по созданию единицы площади поверхности, Дж/м^2;
S — площадь поверхности раздела фаз, м^2.

Факторы, влияющие на поверхностное натяжение жидкостей

1. Влияние природы фаз

Чем сильнее межмолекулярные взаимодействия в данном теле, тем больше его поверхностное натяжение.

Значения коэффициентов поверхностного натяжения некоторых жидкостей на границе с воздухом при температуре 293,15 К.

Жидкости		Коэффициент поверхностного натяжения, $\sigma \cdot 10^3$, Н/м
Увеличение летучести ↓	Вода	72,86
	Глицерин	59,40
	Уксусная кислота	27,80
	Нефть	26,00
	Этанол	22,39
	Диэтиловый эфир	16,90

Факторы, влияющие на поверхностное натяжение жидкостей

Значения коэффициентов поверхностного натяжения воды на границе с воздухом и некоторыми жидкостями при температуре 293,15 К.

Наименование системы	Коэффициент поверхностного натяжения при 293,15 К, $\sigma \cdot 10^3$, Дж/м^2
Вода/Воздух	72,75
Вода/Бензол (H_2O/C_6H_6)	34,11
Вода/Хлороформ ($H_2O/CHCl_3$)	27,70
Вода/Диэтиловый эфир ($H_2O/C_2H_5OC_2H_5$)	10,00

2. Влияние температуры

При увеличении температуры поверхностное натяжение всегда уменьшается, так как растёт давление насыщенного пара, что ведёт к увеличению концентрации молекул в газовой фазе и к уменьшению нескомпенсированности сил на поверхности раздела фаз.

Методы определения поверхностного натяжения *(материал для дополнительного изучения)*

1. Сталагмометрический метод (метод счёта капель). В момент отрыва капли от конца вертикальной трубки (капилляра) вес капли q равен силе поверхностного натяжения $F_н$:

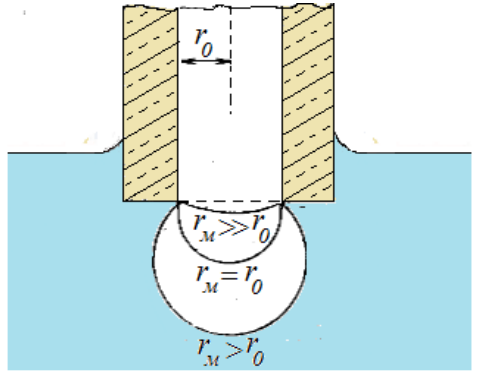
$$\vec{q} = \overrightarrow{F_н}$$

Уравнение для расчета поверхностного натяжения:

$$\sigma = \sigma_{ст} \cdot \frac{\rho}{\rho_{ст}} \cdot \frac{n_{ст}}{n}$$

σ и $\sigma_{ст}$ — поверхностные натяжения исследуемой и стандартной жидкостей; ρ и $\rho_{ст}$ — плотности исследуемой и стандартной жидкостей; n и $n_{ст}$ — количества капель исследуемой и стандартной жидкостей, которые вытекают из сталогмометра.

2. Метод максимального давления в пузырьке (метод Ре́биндера).



Поверхностное натяжение определяется по максимальному значению давления ($P_{вн}$), при котором происходит отрыв пузырька воздуха.

$$P_{вн} = \frac{2\sigma}{r_0}$$

ПУТИ СНИЖЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ

$$\Delta G_S = \sigma \cdot S_{уд}$$

1. Уменьшение площади соприкосновения фаз:

— ***изменение формы*** (для веществ в жидком агрегатном состоянии: в отсутствие сил тяготения или при равномерном распределении сил все жидкости принимают сферическую форму, имеющую минимальную площадь поверхности).

— ***укрупнение частиц*** в результате агрегации частиц (коагуляция твёрдых частиц и коалесценция жидких капель).

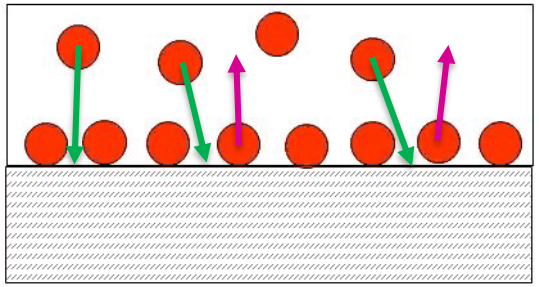
2. Уменьшение поверхностного натяжения происходит в результате ***сорбции***.

Сорбция — процесс поглощения твёрдым телом или жидкостью различных веществ с меньшим поверхностным натяжением, протекающий в гетерофазных системах. Поглощаемое вещество называют ***сорбтивом***, поглощающее вещество — ***сорбентом***, а поглощённое вещество — ***сорбатом***.

Сорбционные явления

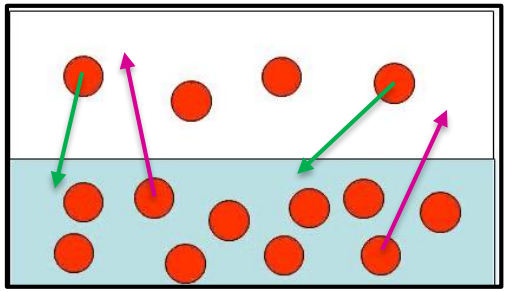
Адсорбция

самопроизвольное концентрирование вещества на границе раздела двух фаз с образованием поверхностного слоя.



Абсорбция

самопроизвольное поглощение вещества всем объёмом сорбента.



процесс сорбции ⇄ ***процесс десорбции***

Адсорбция (А)

Физическая адсорбция

— силы Ван-дер-Ваальса (ориентационные, индукционные, дисперсионные);
— водородные связи и др.

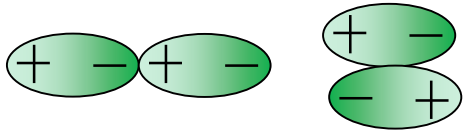
Химическая адсорбция (хемосорбция)

сопровождается химическим взаимодействием (образованием ионных и ковалентных связей)

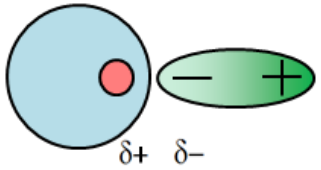
Физическая адсорбция

Взаимодействие:

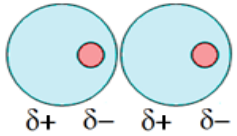
— ориентационное



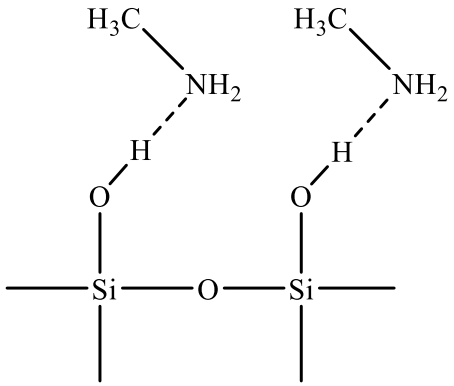
— индукционное



— дисперсионное



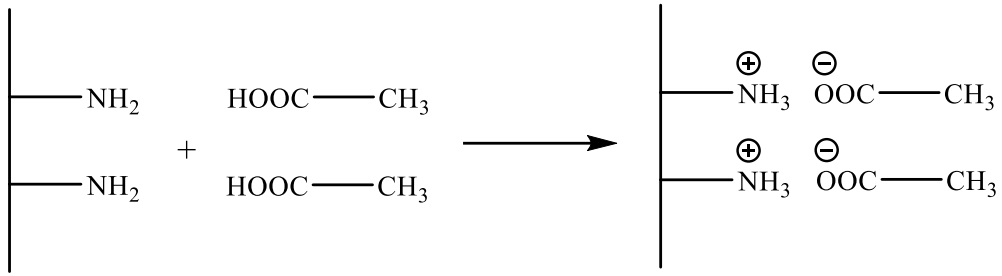
— водородные связи



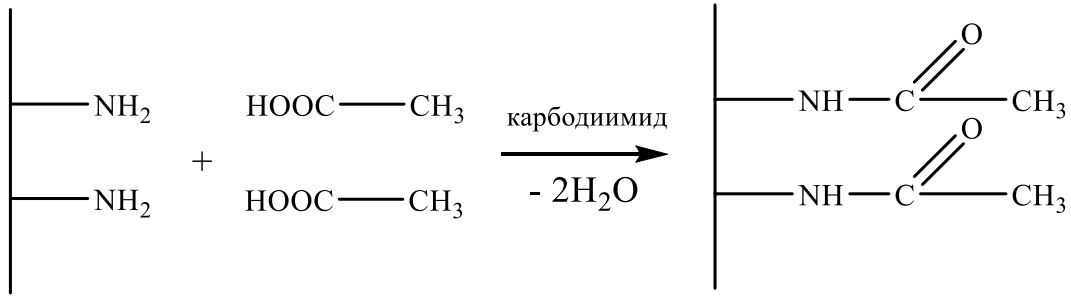
Хемосорбция

Взаимодействие:

— ионное



— ковалентное

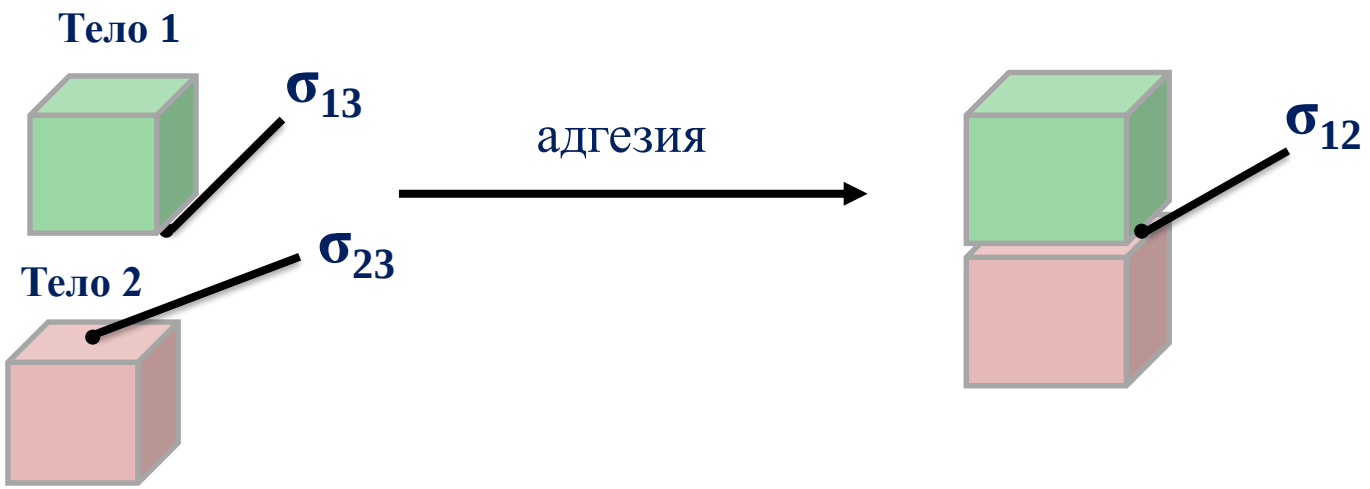


Адсорбция (А)

Адсорбция	
Химическая (хемосорбция)	Физическая
Специфичность	
Избирательна	Слабоспецифична
Тепловой эффект	
–400 ÷ –40 кДж/моль	–40 ÷ –10 кДж/моль
Адсорбционные силы	
Ковалентные связи, ионные взаимодействия	Силы Ван-дер-Ваальса, водородные связи
Продукт десорбции отличается от адсорбата	Адсорбат и продукт десорбции идентичны
Температурная зависимость согласно правилу Вант-Гоффа: если $T\uparrow$, то $A\uparrow$(резко)	Температурная зависимость согласно принципу Ле Шателье: если $T\uparrow$, то $A\downarrow$

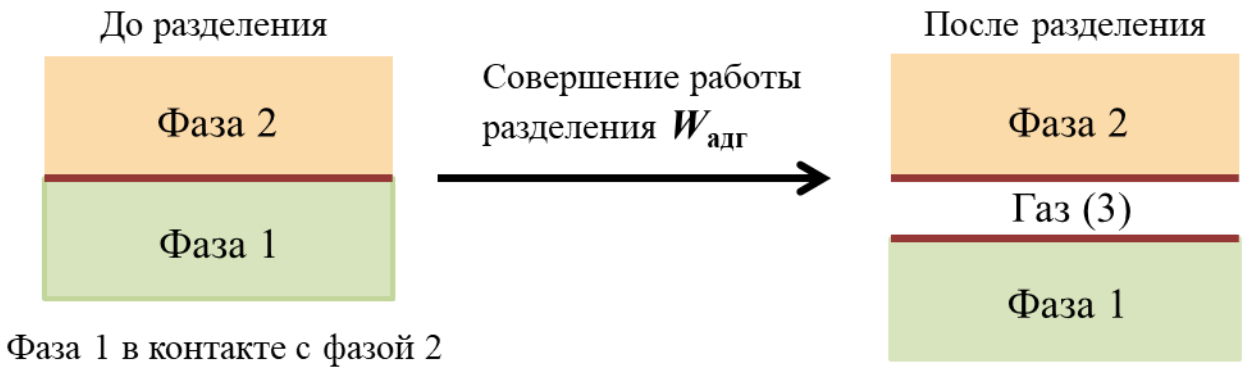
Адгезия и когезия. Смачивание

Адгезия — межфазное взаимодействие на границе раздела поверхностей разнородных конденсированных фаз, приведённых в контакт. Более плотную из участвующих в адгезионном контакте фаз называют *субстратом,* менее плотную — *адгезивом*.



Адгезия, зависит от следующих факторов:

— площади фактического контакта;
— состояния поверхности контакта;
— смачиваемости субстрата адгезивом, а также вязкости адгезива.



$$W_{адг} = \Delta\sigma = \sigma_{кон} - \sigma_{нач}$$

Фаза 1 в контакте с газом (3)
Фаза 2 в контакте с газом (3)

Для поверхности раздела двух фаз работа адгезии ($W_{адг}$) выразится следующим соотношением (уравнение Дюпре́):

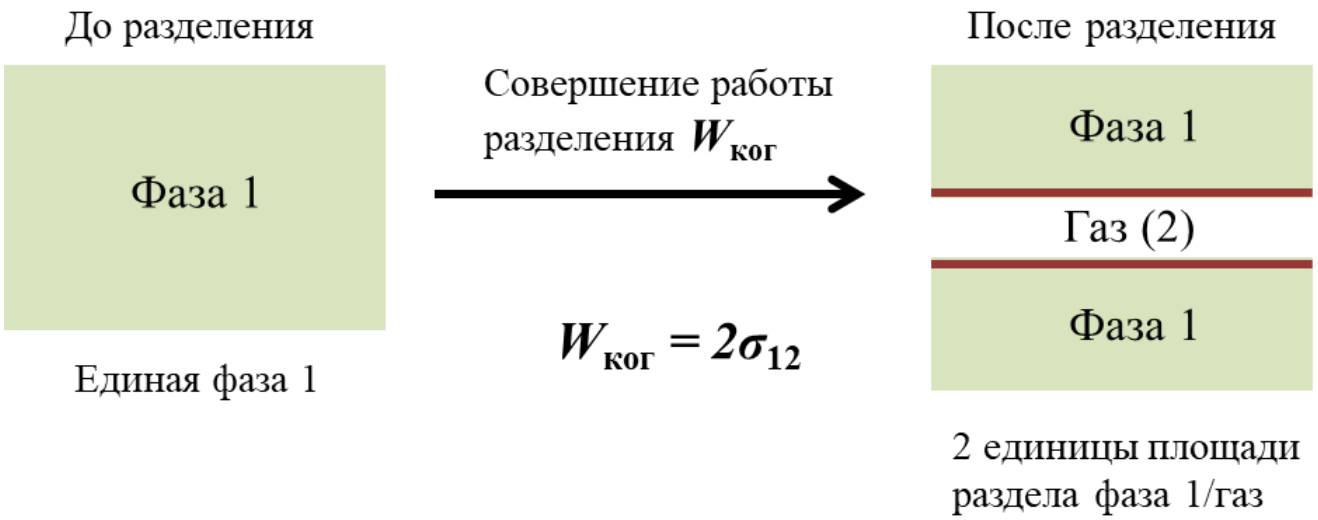
$$W_{адг} = \sigma_{13} + \sigma_{23} - \sigma_{12}$$

σ_{13}, σ_{23} и σ_{12} — значения поверхностного натяжения на границе фаза1/газ, фаза2/газ и фаза1/фаза2, соответственно.

Уравнение Дюпре отражает закон сохранения энергии при адгезии.

Когезия — явление сцепления молекул в объёме однородного тела. Отражает межмолекулярное взаимодействие внутри гомогенной фазы.

Материал для дополнительного изучения:



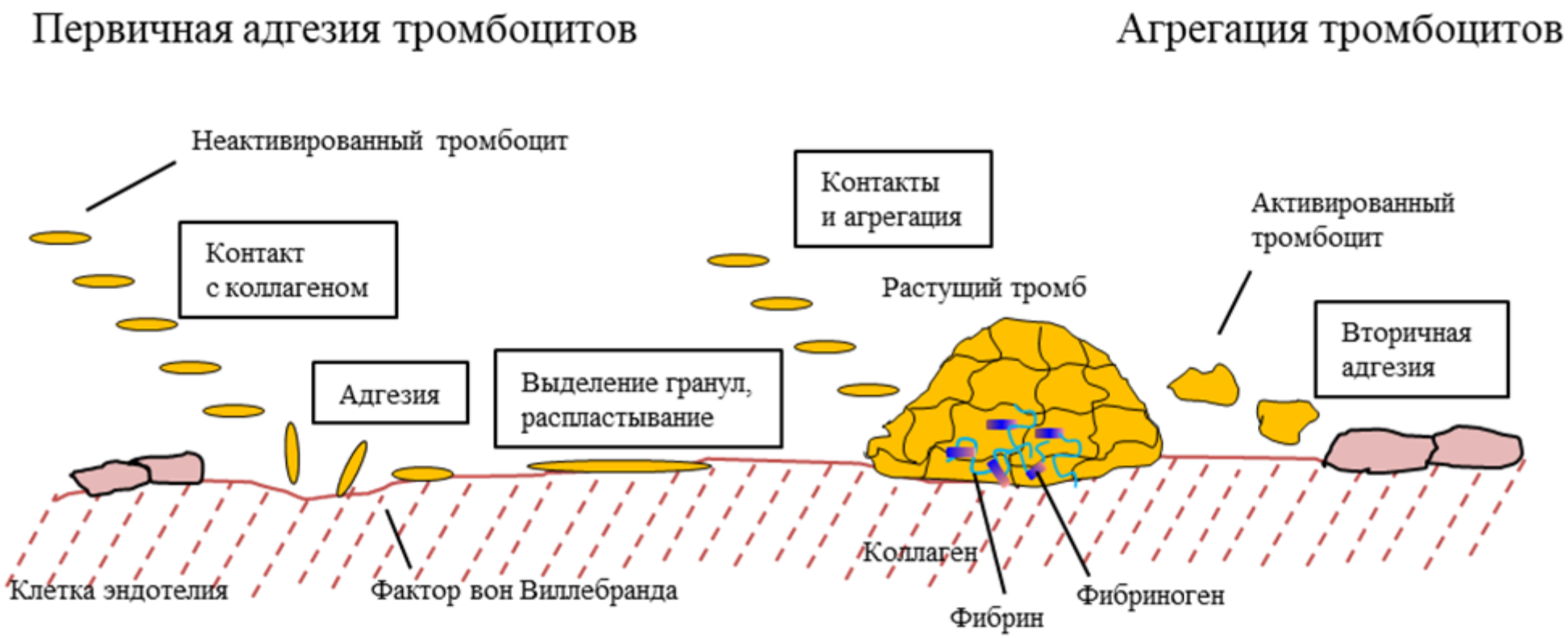
Используя уравнение Дюпре для работы когезии, получим:

$$W_{ког} = \sigma_{ж/г} + \sigma_{ж/г} - \sigma_{ж/ж}$$

Поскольку граница раздела внутри однородной фазы отсутствует, то получаем связь поверхностного натяжения жидкости с работой когезии для жидкой фазы:

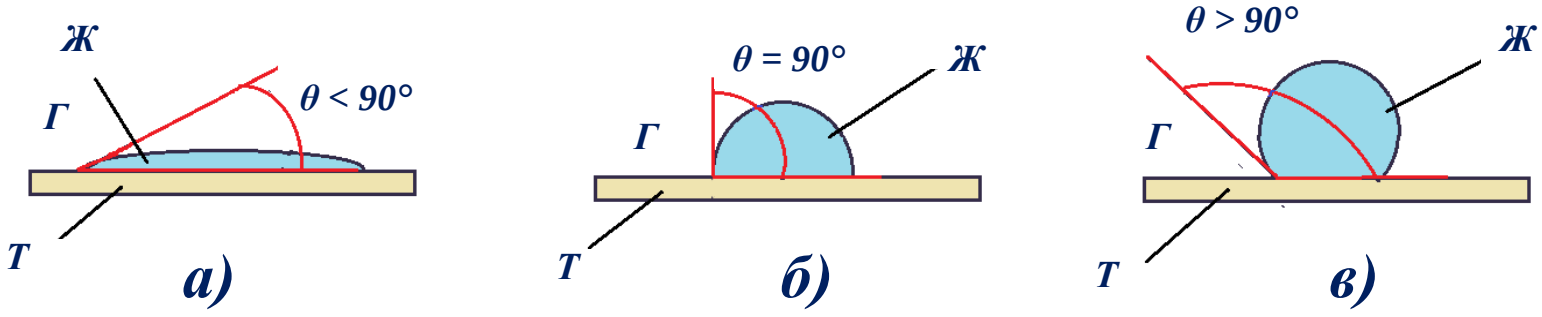
$$W_{ког} = 2\sigma_{ж/г}$$

Адгезия тромбоцитов на базальной мембране и на коллагеновых волокнах повреждённой сосудистой стенки



Основные этапы образования тромба

Смачивание — явление, происходящие на общей границе раздела трёх соприкасающихся фаз, причём одна из них — твёрдое тело (поверхность), а две другие — жидкость и газ (вода — воздух) или несмешивающиеся жидкости.



Угол θ называется ***краевым углом*** или ***углом смачивания.***

— при $\theta < 90°$ — смачивание. Чем меньше угол θ, тем лучше смачивание (*а*);
— при $\theta = 0°$ — полное смачивание (растекание) — капля растекается в тонкую плёнку;
— при $\theta = 90°$ — состояние, пограничное между смачиваемостью и несмачиваемостью (*б*);
— при $\theta > 90°$ — несмачивание (*в*).

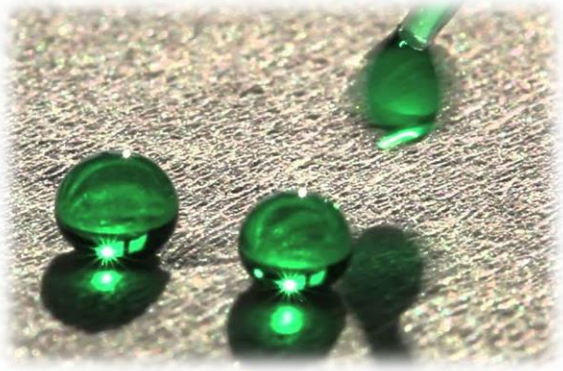
При отборе крови для определения содержания тромбоцитов поверхности стеклянных пластин обрабатывают специальными кремнийорганическими соединениями для придания им гидрофобности с целью предотвращения сорбции и свёртывания крови. Определите значение краевого угла (θ).

1) $\theta < 90°$ 2) $\theta = 90°$ 3) $\theta > 90°$

По типу избирательного смачивания все твёрдые тела делят на три группы:

1. Гидрофильные материалы — лучше смачиваются водой, чем неполярными углеводородами.

2. Гидрофобные материалы — лучше смачиваются неполярными жидкостями, чем водой.



3. Поверхности твёрдых тел переходного типа имеют краевой угол приблизительно равный 90°.
Лучше смачивает поверхность та жидкость, которая ближе по полярности к смачиваемому веществу.

Адсорбция на разных поверхностях

Количественной характеристикой процесса адсорбции на твёрдых поверхностях является удельная ***адсорбция*** (***A***, моль/г):

$$A = \frac{n}{m}$$

n — количество молей поглощённого вещества
m — масса адсорбента

Классификация адсорбентов

По происхождению

— природные (глина, древесина, уголь);
— синтетические (резиновая крошка, смолы)

По химической природе

— углеродные (активированные угли)
— минеральные (силикагели, цеолиты);
— полимерные (ионообменные смолы, поливинилпирролидон, полимеры и сополимеры на основе дивинилбензола и др.)

По физико-химическим свойствам

— гидрофильные/полярные (силикагель, оксид алюминия)
— гидрофобные/неполярные (сажа, активированный уголь)

По рельефу поверхности адсорбента

— макропористые (поры 100 – 200 нм)
— мезопористые (2 – 100 нм)
— микропористые (< 5 нм)
— грубодисперсные
— высокодисперсные

Карболен (активированный уголь) назначают при расстройствах кишечника, метеоризме, пищевых интоксикациях. Влияет степень измельчения на адсорбционную способность и активность этого лекарственного препарата?

Адсорбция на границах жидкость-жидкость и жидкость-газ

Процесс адсорбции на подвижных границах раздела фаз описывается с помощью ***уравнения Гиббса***

$$A = -\frac{c}{RT}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}c}$$

A — это избыток количества молей адсорбированного вещества в объёме поверхностного слоя с площадью s = 1 м^2 по сравнению с количеством его молей в таком же объёме, находящимся внутри раствора; c — молярная концентрация этого вещества в объёме раствора;

σ — поверхностное натяжение;

T — абсолютная температура;

R — универсальная газовая постоянная.

Адсорбция ***положительна****, если растворенное вещество снижает поверхностное натяжение*, то есть $A > 0$, при $d\sigma / dc < 0$,
а ***отрицательна****, если вещество повышает поверхностное натяжение*, то есть $A < 0$ при $d\sigma / dc > 0$.

Адсорбция на границах жидкость-жидкость и жидкость-газ

Способность растворённых веществ изменять поверхностное натяжение (σ) растворителя называется ***поверхностной активностью*** (g) (Дж·м)/моль

$$g = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$$ или точнее $$g = -\frac{d\sigma}{dC}$$

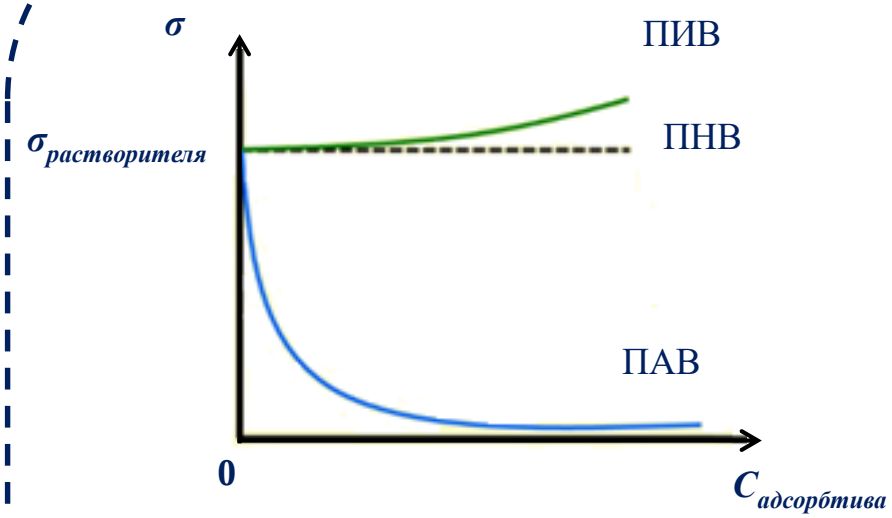
По знаку изменения поверхностного натяжения водные растворы можно разделить на три группы:

1 группа — растворы ***поверхностно-инактивных веществ*** (ПИВ), незначительно увеличивающих поверхностное натяжение растворителя ($\Delta\sigma > 0$, $g < 0$). (щелочи, некоторые неорганические кислоты и соли)

2 группа — растворы ***поверхностно-активных веществ*** (ПАВ), уменьшающих поверхностное натяжение растворителя ($\Delta\sigma < 0$, $g > 0$). (водные растворы высших жирных кислот и их солей (мыл), спиртов, молекулы которых *дифильны);*

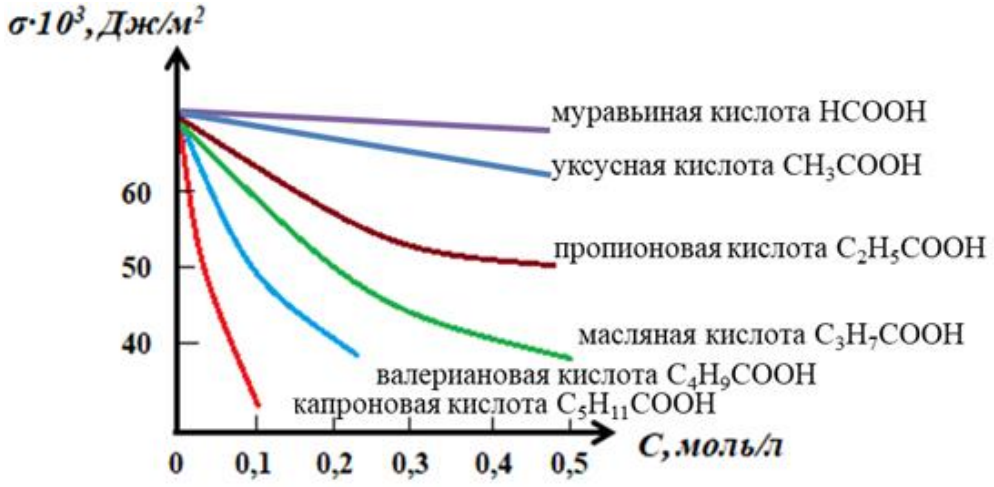
3 группа — растворы ***поверхностно-неактивных веществ*** (ПНВ), которые не влияют на поверхностное натяжение растворителя (хорошо растворимые в воде вещества: глицерин, моно- и дисахариды и др.)

Типы изотермы поверхностного натяжения растворов



Обозначение молекул ПАВ

Гидрофобный «хвост» Полярная головка



Правило Дюкло́ — Тра́убе: *удлинение углеводородной цепи в молекулах ПАВ* низших членов гомологических рядов жирных кислот, спиртов, аминов и т.п. *на одну метиленовую группу* $–CH_2–$ *при одинаковой молярной концентрации ПАВ увеличивает поверхностную активность и величину адсорбции из полярного растворителя на неполярной поверхности в 3–3,5 раза*.

Какие вещества относятся к ПАВ?

1) пальмитиновая кислота;

2) нитрат калия;

3) сахароза;

4) холестерин.

По отношению к какой жидкости оливковое масло, поверхностное натяжение которого 0,033 Н/м, будет поверхностно активным?

1) Глицерин (σ = 0,047 Н/м);
2) Бензол (σ = 0,029 Н/м);
3) Уксусная кислота (σ = 0,027 Н/м).

Сравните поверхностную активность (g) бутановой, пентановой и гексановой кислот в водных растворах.

Молекулярная адсорбция на твёрдой поверхности из газовой фазы

Основные положения *мономолекулярной теории адсорбции Ленгмюра*:

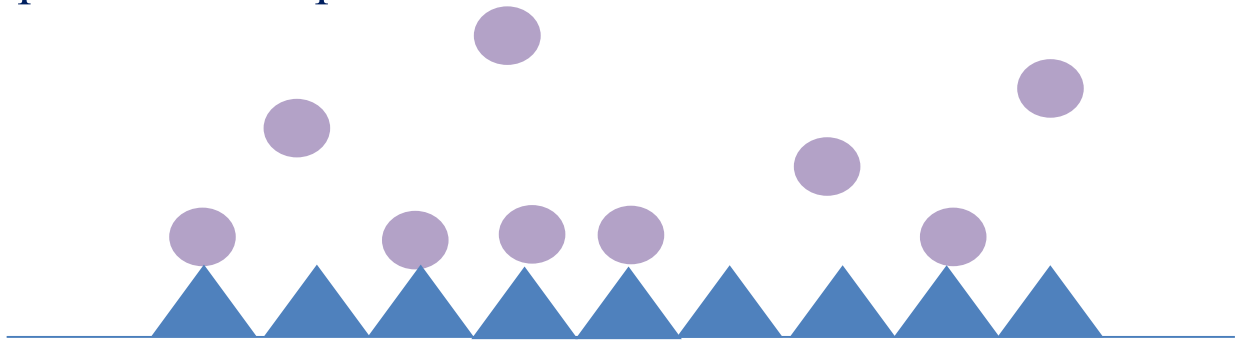
— адсорбция происходит на активных центрах;

—адсорбционные центры энергетически равноценны;

— каждый адсорбционный центр взаимодействует только с одной молекулой адсорбата с образованием мономолекулярного слоя;

— адсорбированные молекулы не взаимодействуют между собой;

— состояние равновесия при адсорбции имеет динамический характер и определяется равенством скоростей адсорбции и десорбции.



Молекулярная адсорбция из газовой фазы на твёрдой поверхности

***Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра*:**

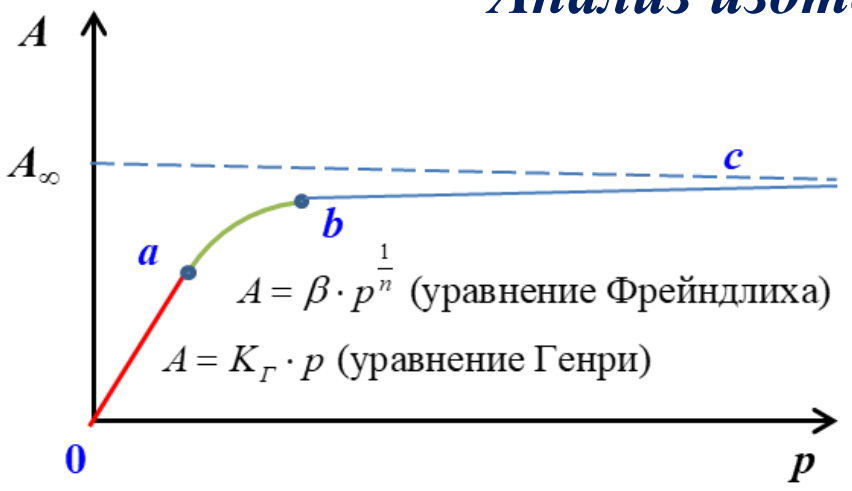
$$A = A_\infty \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad \text{или} \quad A = A_\infty \frac{p}{1/K + p}$$

A — адсорбция;
A_∞ — предельная мономолекулярная адсорбция;
p — давление паров адсорбтива;
K — константа адсорбционного равновесия, $K = \frac{k_{\text{адс}}}{k_{\text{дес}}}$

Изотерма адсорбции — графическая зависимость адсорбции от концентрации адсорбтива при постоянной температуре.

Рассчитайте значение адсорбции протромбина на поверхности искусственного сосуда, если A_∞ = 2,3· 10^{-6} г/см^3 ; $1/K$ = 0,67, содержание протромбина в крови 1,6 ·10^{-4} г/см^3.

Анализ изотермы адсорбции Лангмюра



0*a* — это область малых давлений ($p \to 0$)

$$A = A_\infty K \cdot p$$

Выполняется закон ***Генри*** о распределении веществ между фазами:

$$A = K_\Gamma \cdot p$$

где K_Γ — константа Генри; p — давление паров адсорбтива

ab — соответствует криволинейной части изотермы адсорбции и описывается уравнением ***Фре́ йндлиха***:

$$A = \beta \cdot p^{\frac{1}{n}}$$

где n эмпирическая величина, $1/n$ обычно имеет значение от 1 до 0.3;
β — индивидуальная константа адсорбтива.

bc —адсорбция достигла своего **предельного значения** (сформировался мономолекулярный слой).

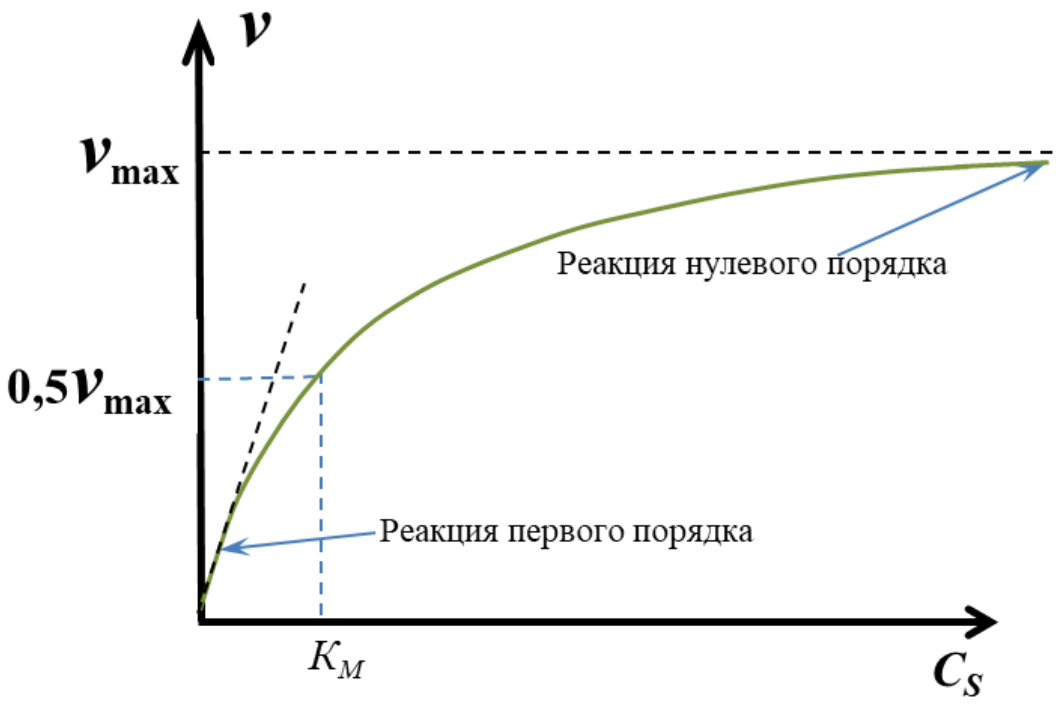
$$A = A_\infty$$

Уравнение Ленгмюра также применимо к адсорбции из растворов

$$A = A_\infty \frac{C}{1/K + C}$$

, где C — концентрация абсорбтива

Некоторые положения теории адсорбции Ленгмюра применимы к **ферментативной кинетике**, так как лимитирующей стадией ферментативного катализа является адсорбция субстрата в активном центре фермента.



Уравнение Михаэ́лиса — Ме́нтен, связывающее скорость ферментативной реакции и концентрацию субстрата аналогично уравнению Ленгмюра:

$$\nu = \nu_{max} \frac{C_S}{K_M + C_S}$$

где C_S — концентрация субстрата

K_M — константа Михаэлиса

ν — значение скорости при различных концентрациях субстрата;

ν_{max} — максимальная скорость процесса при полном насыщении фермента субстратом

Расщеплённый белок вытесняется с поверхности фермента новыми порциями белка. Почему?

На основании теории адсорбции Ленгмюра рассчитывают следующие величины:

1. Площадь молекулы. При адсорбции A молей или ($A \cdot N_A$) молекул на 1 см^2 поверхности сорбента площадь, занимаемая одной молекулой (S_0) при предельной адсорбции, равна:

$$S_0 = \frac{1}{A_\infty \cdot N_A}$$

2. Толщина мономолекулярного слоя. Объём адсорбционного мономолекулярного слоя будет равен:

$$V = \delta s = \nu_{\max} V_M$$

δ — толщина мономолекулярного слоя, s — площадь участка адсорбента, V_M — молярный объём адсорбтива

Толщина поверхностного слоя:

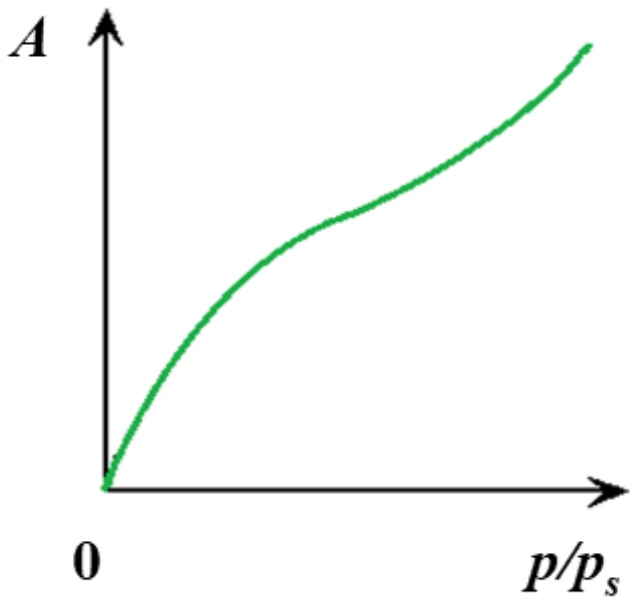
$$\delta = \frac{\nu_{\max}}{s} \cdot \frac{M}{\rho} = A_\infty \cdot \frac{M}{\rho}$$

M и ρ — молекулярная масса и плотность адсорбированного вещества.

Теория Брунауэра — Эммета — Теллера *рассматривает полимолекулярную адсорбцию*

Материал для дополнительного изучения:

Основные положения полимолекулярной теории адсорбции БЭТ:



— на поверхности адсорбента имеется определенное количество равноценных адсорбционных центров;

— молекулы первого адсорбционного слоя могут являться центрами для адсорбции и образования второго адсорбционного слоя и т. д.;

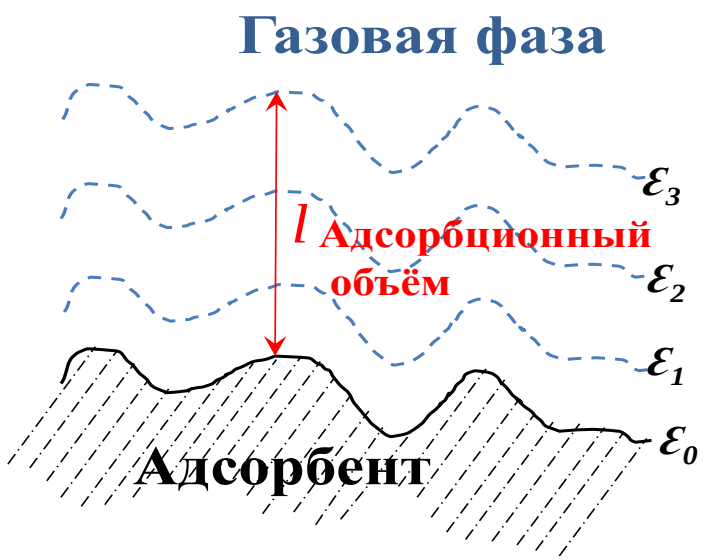
— взаимодействием соседних адсорбированных молекул в первом и последующих слоях пренебрегают;

— теплота адсорбции в первом слое отличается от теплоты адсорбции последующих слоев;

— уравнение Ленгмюра применимо не только к первому, но и к последующим слоям адсорбтива.

Теория Поля́ни *(материал для дополнительного изучения)*

Основные положения полимолекулярной теории ***Поля́ни*** :



— на поверхности адсорбента нет активных центров, то есть поверхность энергетически однородна;

— адсорбционные силы создают вблизи поверхности адсорбента адсорбционный объём;

— по мере удаления от поверхности адсорбента адсорбционные силы ослабевают;

— интенсивность взаимодействия молекул адсорбтива с поверхностью адсорбента не зависит от их количества в адсорбционном объёме;

— интенсивность адсорбционных сил не зависит от температуры;

— адсорбат на поверхности адсорбента находится в жидком состоянии.

Молекулярная адсорбция на твёрдой поверхности из растворов

Влияние природы адсорбтива и адсорбата на адсорбцию:

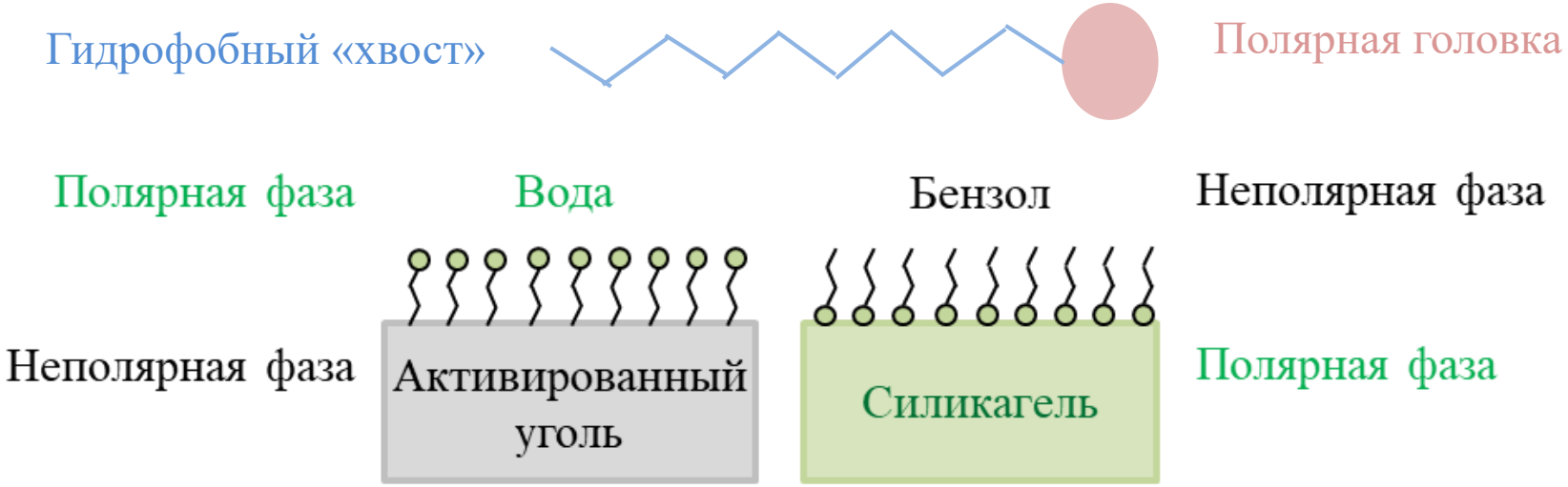
— на полярных адсорбентах лучше адсорбируются полярные вещества, на неполярных — неполярные;

— чем больше растворимость вещества в данном растворителе, тем хуже оно адсорбируется на поверхности твёрдого адсорбента (**правило Шилова**);

— правило уравнивания полярностей фаз *П. А. Ре́биндера* :

На поверхности раздела фаз из смеси веществ прежде всего адсорбируются то вещество, которое ближе по полярности к адсорбенту.

Строение дифильной молекулы

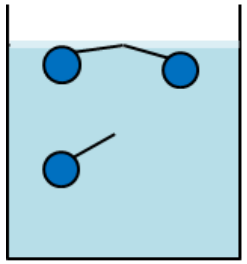


*Ориентация **дифильных** молекул на границе фаз.*

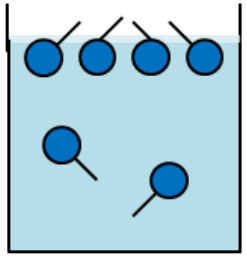
Адсорбция ПАВ на границе жидкость-газ

Низкое значение адсорбции ***Среднее значение адсорбции*** ***Предельная адсорбция (A_∞)***

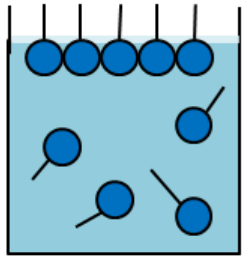
усиление взаимодействия углеводородных цепей между собой



малая концентрация ПАВ
горизонтальное расположение молекул



средняя концентрация ПАВ
переход из горизонтального расположения молекул к вертикальному



большая концентрация ПАВ
вертикальное расположение молекул «частокол Ленгмюра»

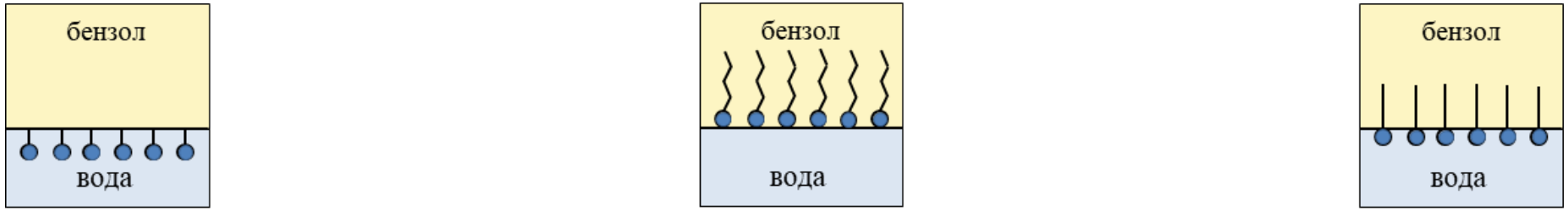
АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ДВУХ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ

В связи с тем, что ПАВ обычно распределяется между обеими фазами, состояние равновесия характеризуется константой распределения $K_{распр}$

$$K_{распр} \approx \frac{C_м}{C_в}$$

где $C_м$ и $C_в$ — концентрации ПАВ, соответственно, в неполярной жидкости и в полярной жидкости.

Дифильные молекулы ПАВ своей полярной (гидрофильной) частью всегда ориентируются в полярную жидкость («воду»), а неполярной (гидрофобной) — в неполярную («масло»).



а Преобладает гидрофильная часть

б Преобладает гидрофобная часть

в гидрофильная и гидрофобная части сбалансированы

Ориентация и положение дифильных молекул поверхно-активного вещества на границе вода–бензол в зависимости от гидрофильно–липофильного баланса

Объясните экспериментальные данные адсорбции уксусной и пропионовой кислот из раствора в толуоле и из водного раствора, приведённые в таблице ниже:

Вещество	**Адсорбция на силикагеле из раствора в толуоле, моль/кг**	**Адсорбция на угле из водного раствора, моль/кг**
уксусная кислота	0,81	0,8
пропионовая кислота	0,27	1,98

Какой адсорбент нужно взять для очистки поверхности морской воды от нефти при аварийном её разливе: гидрофильный или гидрофобный?

Какой нужно взять адсорбент для извлечения пентановой кислоты из раствора в бензоле: полярный (цеолит) или неполярный (уголь)?

Какой изомер гидроксибензойной кислоты, *орто*- или *пара*-, будет преимущественно адсорбироваться на поверхности гидроксилированного силикагеля?

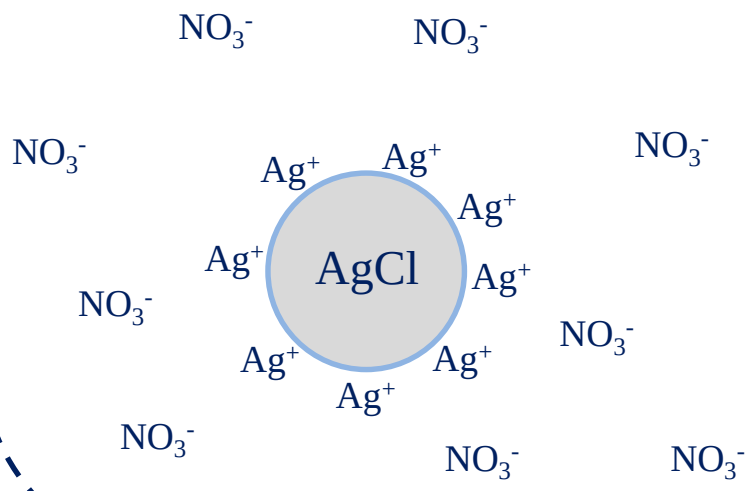
Адсорбция на твёрдой поверхности из растворов электролитов

Ионная адсорбция *— это взаимодействие ионов растворенного вещества с твёрдой поверхностью адсорбента (преимущественно полярная поверхность).*

Типы адсорбции ионов:

1) избирательная адсорбция;

2) ионообменная адсорбция.



Закономерности избирательной адсорбции

Правило избирательной адсорбции *Па́нета — Фа́янса — Пескова:*

На твёрдой поверхности адсорбента в первую очередь будут сорбироваться те ионы, которые могут достраивать кристаллическую решётку адсорбента.

Правило электроселективности:

На твёрдой поверхности адсорбента адсорбируются только те ионы, знак заряда которых противоположен знаку заряда поверхности адсорбента.

Закономерности избирательной адсорбции (продолжение)

— многозарядные ионы, особенно катионы, адсорбируются лучше однозарядных.

— при одинаковом заряде адсорбционная способность на твёрдой поверхности больше у тех ионов, радиус которых в гидратированном виде меньше.

Лиотропные ряды ионов

$$Li^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow K^+ \rightarrow Rb^+ \rightarrow Cs^+$$

$$Mg^{2+} \rightarrow Ca^{2+} \rightarrow Sr^{2+} \rightarrow Ba^{2+}$$

Увеличение радиуса атома →

Увеличение гидратации ←

Увеличение радиуса гидратированного иона ←

Увеличение адсорбции →

$$F^- \rightarrow SO_4^{2-} \rightarrow [\text{цитрат}]^{3-} \rightarrow (^-OOC–COO^-) \rightarrow CH_3COO^- \rightarrow Cl^- \rightarrow NO_3^- \rightarrow Br^- \rightarrow CNS^-$$

Какие ионы будут адсорбироваться на поверхности кристаллов сульфата бария из раствора, содержащего смесь нитрата натрия и хлорида бария?

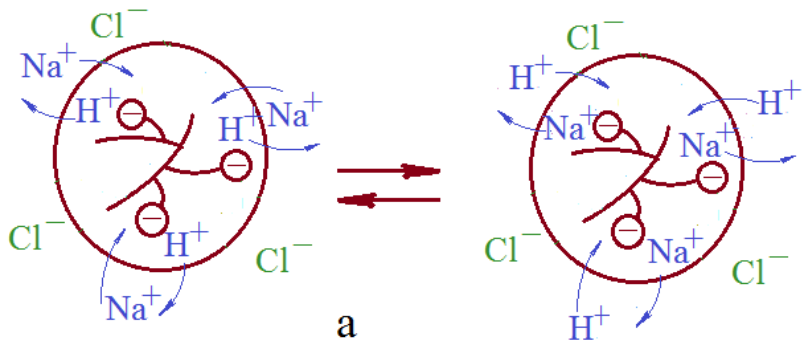
Глинозём (содержащий 98 % Al_2O_3) используется в качестве сорбента и может быть применен для извлечения ионов из растворов, содержащих смесь солей. Какой катион будет адсорбироваться на поверхности глинозёма, содержащего смесь хлоридов лития и цезия?

Ионообменная адсорбция

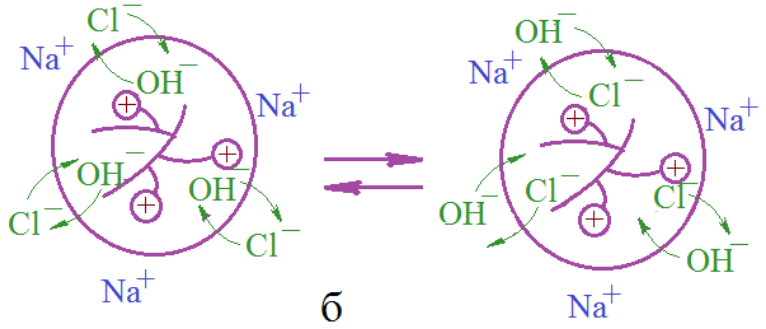
происходит на специальных адсорбентах, которые называются ***ионитами*** (ионообменниками). Иониты— это водо**не**растворимые вещества, в структуре которых содержатся функциональные группы, способные к диссоциации.

Параметр	*Катионит*	*Анионит*
Природа ионита	$(M^{-}H^{+})$ или$(M^{-}Kat^{+})$	$(M^{+}OH^{-})$ или $(M^{+}An^{-})$,
Какими ионами обменивается с внешней средой	Катионами	Анионами
Природа подвижных ионов	Катионы	Анионы
Заряд полимерной матрицы	Отрицательный	Положительный

Пример обессоливания морской воды с помощью ионитов



а



б

а) *катионит в H^+– форме обменивает катионы водорода на ионы натрия из окружающего раствора; обратный процесс — возврат катионита в исходное состояние в растворе соляной кислоты;*

б) *анионит в OH^-– форме обменивает гидроксид-ионы на хлорид-ионы из окружающего раствора; обратный процесс — возврат анионита в исходное состояние в растворе гидроксида натрия.*

$$M\left(SO_3^-\right)_n nH^+ + nNa^+ + nCl^- \rightarrow M\left(SO_3^-\right)_n nNa^+ + nH^+ + nCl^-$$

катионит в H^+-форме раствор соли раствор кислоты

$$M(N^+(CH_3)_3)_n nOH^- + nH^+ + nCl^- \rightarrow M(N^+(CH_3)_3)_n nCl^- + nH_2O$$

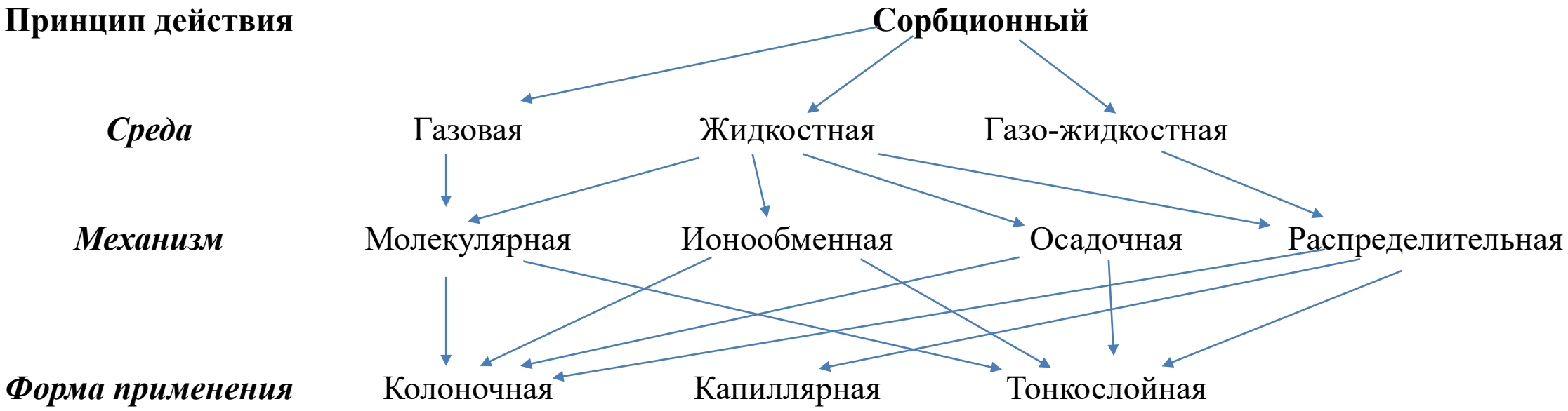
анионит в OH^--форме раствор кислоты обессоленная вода

М — *нерастворимая матрица.*

ХРОМАТОГРАФИЯ

Хроматогра́фия — физико-химический метод разделения и анализа смесей веществ, основанный на различиях в процессах сорбции и десорбции разделяемых веществ между подвижной и неподвижной фазами, что приводит к различию в скорости движения этих веществ относительно неподвижной фазы.

Типы хроматографии классифицируются по разным признакам:



ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ *(материал для дополнительного изучения)*

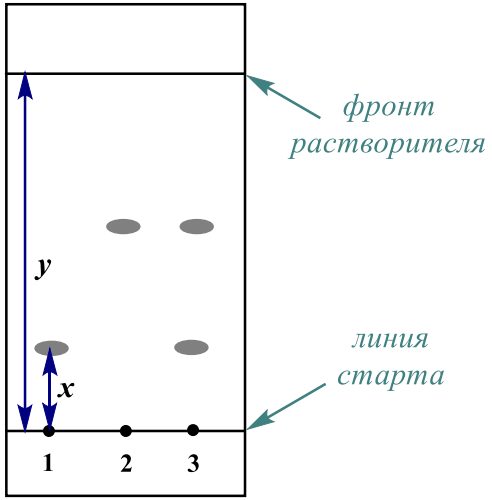


*Схема одномерной восходящей хроматограммы (**1** и **2** — стандартные вещества, **3** — анализируемая смесь веществ).*

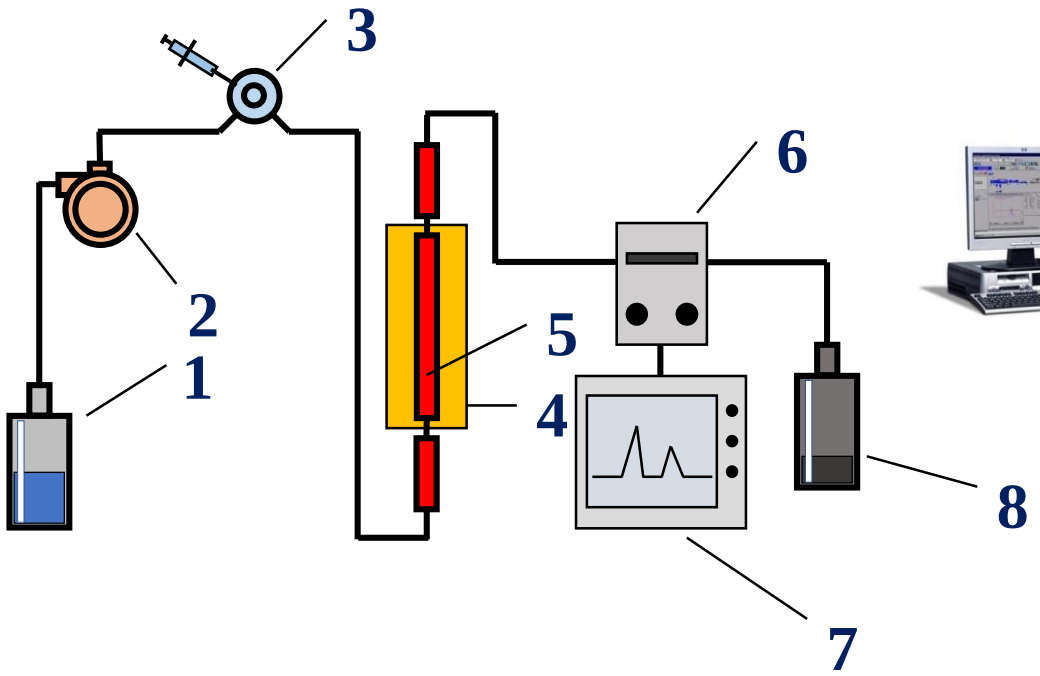
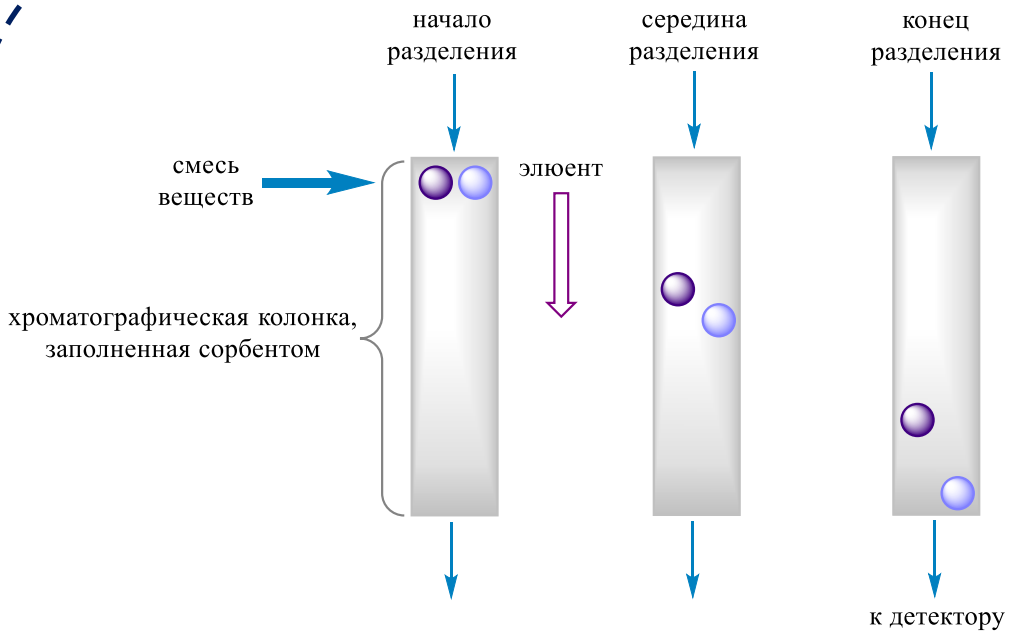
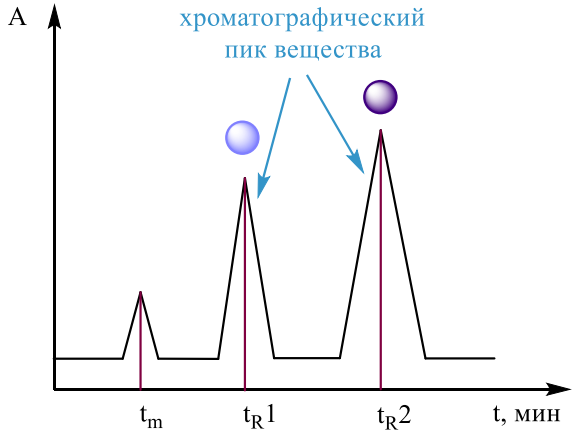
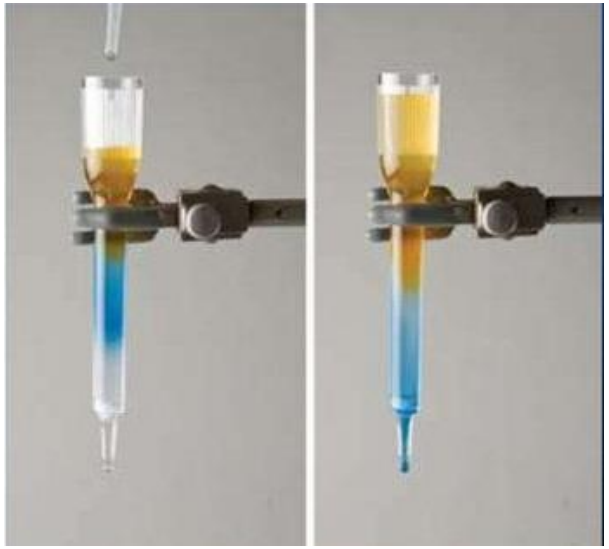


Схема жидкостного хроматографа. 1 — резервуар с растворителем; 2 — насос с датчиком давления; 3 — ручной или автоматический инжектор (автосемплер) — устройство для ввода пробы; 4 — термостат; 5 — хроматографическая колонка; 6 — детектор; 7 — устройство сбора и обработки данных; 8 — резервуар для отработанного растворителя.





Хроматограмма



Разделение феррицианида калия и красителя цибакрона голубого на сорбенте сефадексе (сшитый декстран)

Условная схема разделения двух гипотетических веществ, которые перемещаются в слое сорбента с разной скоростью и хроматограмма.

t_m — «мёртвое время» — время удерживания несорбирующегося вещества;

t_R1 и t_R2 — времена удерживания 1-го и 2-го компонента смеси, соответственно.

Какой белок будет адсорбироваться при пропускании аммонийного буферного раствора (pH 8,4), содержащего химотрипсин (pI 8,6) и пепсин (pI 2,0), через колонку с катионитом?

Применение сорбционных процессов в медицине

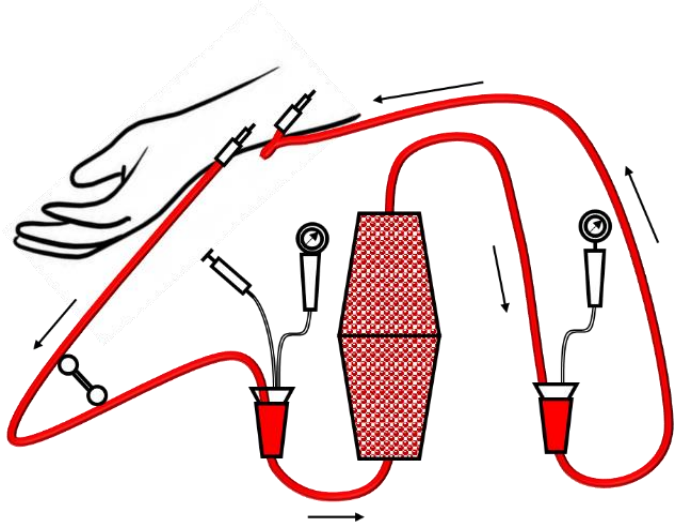
Энтеросорбция — метод, основанный на адсорбции и выводе из организма в ЖКТ экзогенных веществ, микроорганизмов и токсинов с помощью энетеросорбентов.

«Альмагель», «фосфалюгель» ($Al(OH)_3$, MgO, $AlPO_4$).

Полифункциональный Энтеросорбент «Полисорб» (SiO_2)

«Полифепан» — продукт гидролиза лигнина (углеводных компонентов древесины)

Гемосорбция — инвазивный метод детоксикации, заключающийся в очистке крови от токсинов, аллергенов и других вредных веществ путём их адсорбции. В качестве сорбентов используют гемосорбенты — сорбенты, обладающие свойством поглощать и прочно удерживать находящиеся в крови токсины



Для какой аминокислоты — валина или изолейцина — больше коэффициент скорости продвижения по хроматографической бумаге?

Фосфатный буферный раствор (pH = 7,6), содержащий альбумин, α -глобулин, β-глобулин, γ-глобулин, пропустили через хроматографическую колонку с анионитом. Используя значения ИЭТ белков, определите, в какой последовательности вымывались белки из колонки.

Белок	*ИЭТ*
альбумин	4,64
α-глобулин	4,80
β-глобулин	5,20
γ-глобулин	6,40