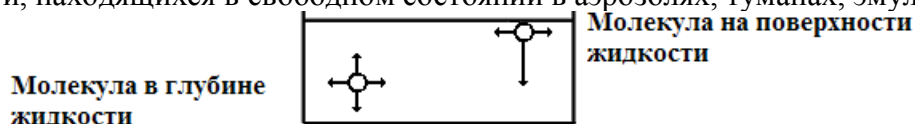


Физико-химия поверхностных явлений.

1. Характеристика поверхностных явлений и их значение
2. Сорбция. Общие понятия
3. Адсорбция на поверхности жидкостей
4. Адсорбция на поверхности твердого тела.
5. Хроматография.

1. **К поверхностным явлениям** относят особенности поведения веществ, которые наблюдаются на поверхности раздела фаз. Их причиной служит особое состояние молекул прилегающих к поверхности раздела фаз. Биологические системы являются гетерогенными и отличаются большим числом поверхностей раздела. К типичным поверхностям раздела фаз относятся биологические мембраны.

Свойства молекул в поверхностном слое сильно отличаются от таковых в объеме системы. Молекулы находящиеся внутри жидкости, испытывают одинаковые воздействия со всех сторон. В результате силы сцепления взаимно уравниваются и их равнодействующая равна нулю. В то же время на молекулы, находящиеся на поверхности раздела фаз, например жидкость-воздух, действуют силы неодинаковой величины. Это связано с тем, что силы сцепления между молекулами газов значительно меньше, чем между молекулами жидкости. Равнодействующая этих сил направлена перпендикулярно поверхности раздела вглубь объема жидкости, т.е. жидкость стремится втянуть молекулу, находящуюся на ее поверхности (**рис.1**). В результате поверхность жидкости стремится сократиться до минимально возможной при данных условиях. Так возникает поверхностное натяжение. Этим объясняется шарообразная форма мелких капель жидкости, находящихся в свободном состоянии в аэрозолях, туманах, эмульсиях.



В связи с этим поверхностный слой жидкости обладает определенным запасом поверхностной энергии. Эта энергия затрачивается на работу, направленную на образование поверхности раздела фаз. При постоянном давлении и температуре она соответствует свободной энергии Гиббса - поверхностная энергия Гиббса.

Поверхностная энергия (F) прямо пропорциональна произведению коэффициента поверхностного натяжения (σ) и площади поверхности (S).

$$F = \sigma * S$$

Поверхностное натяжение измеряется поверхностной энергией, отнесенной к площади поверхности и выражается в Дж/м² или Н/м.

$$\sigma = F/S$$

Иначе говоря **поверхностное натяжение** - это сила стремящаяся сократить свободную поверхность тела до наименьших возможных пределов.

В численном выражении энергетическое и силовое определение силы поверхностного натяжения совпадают. Для воды эти величины равны соответственно 7,3*10⁻² Н/м (Дж/м²).

Поверхностное натяжение зависит от температуры, природы граничащих фаз, концентрации растворенных веществ.

1. С повышением температуры поверхностное натяжение на границе жидкость-воздух уменьшается.

2. Поверхностное натяжение определяется и природой жидкости, в особенности ее полярностью. Именно полярность определяет силу взаимодействия между молекулами жидкости. Чем более полярная жидкость, тем выше ее поверхностное натяжение.

Ртуть - 47,2 *10⁻² Н/м, вода 7,3*10⁻² Н/м, сыворотка крови человека - 4,6*10⁻² Н/м, гексан - 1,8*10⁻² Н/м.

3. Поверхностное натяжение растворов отличаются от такового у чистого растворителя. Вещества, которые уменьшают поверхностное натяжение жидкостей называются

поверхностно-активными (**ПАВ**), вещества, которые не изменяют или даже увеличивают поверхностное натяжение жидкостей называются поверхностно-инактивными (**ПИВ**).

Поверхностно-активные свойства имеют многие органические соединения: фосфолипиды, жирные кислоты, соли жирных кислот (мыла), сульфокислоты, спирты, амины, белки и пр. Их характерной особенностью является наличие в их молекуле полярных и неполярных групп, поэтому они называются дифильными (амфипатическими). Полярные (гидрофильные) группы, такие как $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_2\text{OH}$, способны к гидратации. Неполярная (гидрофобная) часть молекулы - углеводородный радикал, имеет низкое сродство к воде и плохо в ней растворяется. В силу этого молекулы ПАВ концентрируются в поверхностном слое жидкости таким образом, что полярные группы (головы) молекул располагаются в водной фазе, а гидрофобные (хвосты) – в воздушной фазе. Поскольку эти вещества снижают поверхностное натяжение воды и могут одновременно растворяться как в воде, так и в жирах, они обладают сильными моющими свойствами и их еще называют детергентами. В зависимости от строения полярной части все ПАВ делят на группы:

1) катионные ПАВ – которые диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного катиона по реакции $-\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br} \leftrightarrow \text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ + \text{Br}^-$.

К ним относят соли алифатических или ароматических первичных, вторичных и третичных аминов и аммониевых оснований. Многие из них применяются в медицине как антимикробные препараты (например, созданный в нашем университете декаметоксин)

2) анионные ПАВ – которые диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного аниона по реакции $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na} \leftrightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^- + \text{Na}^+$.

К ним относят соли карбоновых кислот или мыла, соли желчных кислот, алкил- и арилсульфаты. Эти ПАВ составляют основу всех моющих средств – стиральных порошков, шампуней, мыл и т.д.

3) амфотерные ПАВ – это алкиламинокислоты RNH_2COOH , сульфобетаины и др. В зависимости от рН они проявляют анионо- или катионоактивные свойства.

4) неионогенные ПАВ – которые не диссоциируют в воде на ионы. К относят используемые в фармации и косметике оксиэтилированные спирты и жирные кислоты (твинны).

Поверхностная активность дифильных молекул зависит от длины углеводородного радикала. Причем поверхностная активность с удлинением углеводородного радикала на атом углерода повышается в 2-3,5 раза (**правило Дюкло-Траубе**).

Поверхностно-инактивные вещества (ПИВ) не изменяют или даже повышают поверхностное натяжение. Обычно это сильные неорганические электролиты - кислоты, щелочи, соли. Так как ионы солей хорошо гидратируются, а сила взаимодействия между молекулой воды и ионом сильного электролита выше, чем взаимодействие между самими молекулами воды, то ионы интенсивно втягиваются в глубину раствора. Т.е. появление сильно гидратированных ионов электролита способствует усилению полярных свойств системы в целом, а следовательно и поверхностного натяжения.

СОРБЦИЯ, ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ

Сорбция это поглощение газов, паров или растворенных веществ поверхностью и объемом твердого тела или жидкости. Вещества-поглотители называются **сорбентами**, вещества, поглощаемые - **сорбатом** или сорбтивом. В большинстве случаев это процесс обратимый и наряду с поглощением веществ имеет место явление десорбции - отдачи вещества.

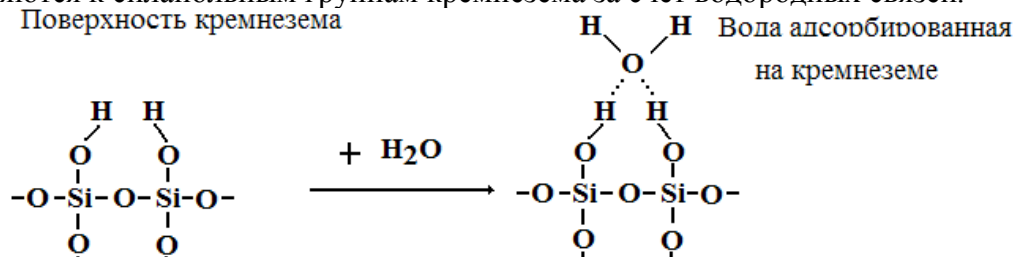
Различают 4 основных сорбционных процесса: абсорбцию, адсорбцию, капиллярную конденсацию, хемосорбцию.

1. **Абсорбция** - поглощение газа или пара всем объемом твердого тела или жидкости, т.е. это объемная сорбция. Этот процесс состоит в проникновении молекул газа или жидкости в массу сорбента и заканчивается образованием твердого или жидкого раствора. Скорость процесса определяется диффузией и достаточно низка. Пример – поглощение водорода палладием, аммиака или углекислого газа - водой.

2. **Адсорбция** - накопление молекул сорбата в поверхностном слое твердого тела или жидкости.

3. **Капиллярная конденсация** - процесс сжижения пара в порах твердого сорбента при снижении температуры ниже критической для этого пара.

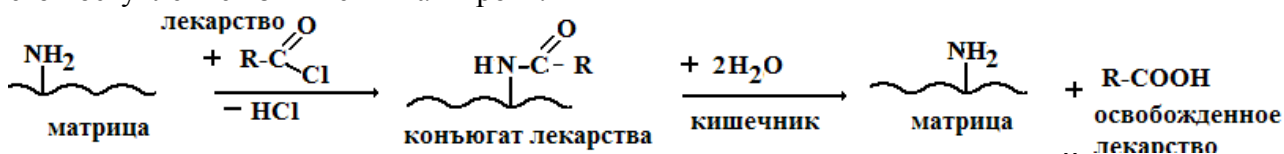
Указанные выше виды сорбции относятся к разряду **физической сорбции**, поскольку осуществляются обычно за счет слабых взаимодействий - сил Ван-дер-Ваальса (межмолекулярного взаимодействия - ориентационных, индукционных, дисперсионных) и водородных связей. Пример - сорбция воды на кремнеземе (**рис.2**). Молекулы воды присоединяются к силанольным группам кремнезема за счет водородных связей.



4. Если в процессе сорбции образуются новые химические соединения, то такой процесс называется **хемосорбцией**. В отличие от физической сорбции хемосорбция обычно необратима.

Примеры: хемосорбция углекислого газа на оксиде кальция, кислорода на меди. $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$ или $2\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{CuO}$;

Метод хемосорбции используется для создания лекарственных форм с замедленным высвобождением активного вещества. Это позволяет уменьшить число приемов лекарств. На **рисунке 3** показан процесс конъюгации на поверхности сорбента, содержащего аминогруппы, лекарственного вещества, содержащего карбоксильную группу (к таким веществам принадлежат многие противовоспалительные средства). Для активации карбоксильную группу сначала превращают хлорангидрид, который далее взаимодействует с аминогруппой на поверхности с образованием амидной связи. При попадании в кишечник такой препарат под влиянием ферментов медленно высвобождает активное начало, что обеспечивает равномерное его поступление из кишечника в кровь.



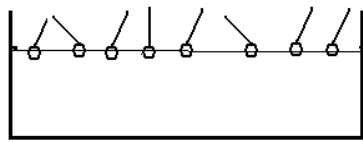
Адсорбцию на границе раздела жидкость-газ и жидкость-жидкость рассмотрим на примере ПАВ. Поскольку только полярная головка ПАВ растворима в воде, а гидрофобный хвост нет, то такие молекулы выталкиваются на поверхность, где и накапливаются - это пример **положительной** адсорбции. Пределом такой адсорбции служит полное насыщение поверхностного слоя адсорбируемыми веществами. Если вещество увеличивает поверхностное натяжение, то оно втягивается во внутренние слои жидкости. Это **отрицательная** адсорбция, поскольку поверхностные слои обедняются растворенным веществом.

Величина адсорбции измеряется по уравнению Гиббса, которое применимо к жидкостям:

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

Γ	— гамма - избыток или недостаток вещества в поверхностном слое жидкости, моль/м ²
$\Delta\sigma$	— изменение поверхностного натяжения
ΔC	— изменение концентрации ПАВ или ПИР
C	— исходная концентрация вещества

Лэнгмюр выдвинул предположение, что при максимальных величинах сорбции поверхность раствора покрыта слоем толщиной в одну молекулу ПАВ (мономолекулярным слоем), гидрофобные хвосты молекул ПАВ направлены перпендикулярно поверхности, образуя подобие частоты (**рис. 4**). При вертикальной ориентации длина цепи молекулы не влияет на площадь, занятую молекулой в поверхностном слое.

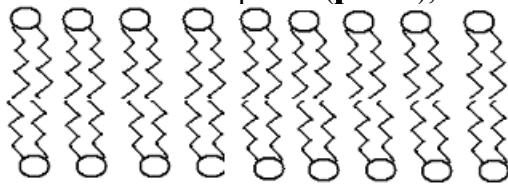


Мало молекул ПАВ на поверхности жидкости



Полное заполнение поверхности молекулами ПАВ

Вертикальная ориентация молекул фосфолипидов, имеющих свойства ПАВ, обнаружена в биологических мембранах (**рис. 5**), в которых они образуют **фосфолипидные бислои**.



Фосфолипидный бислой



полярная головка

гидрофобный хвост

В состав организмов входит множество ПАВ - соли жирных кислот, желчные кислоты и их соли, фосфолипиды. **Сурфактанты** легких - это фосфолипидно-белковые комплексы, которые выстилают поверхность альвеол, понижая поверхностное натяжение и препятствуя спадению стенок альвеол при выдохе. Недоношенные дети часто погибают от недостатка сурфактанта в легких, поэтому им следует вводить искусственный сурфактант.

АДСОРБЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Твердые адсорбенты - природные и искусственные материалы с большой площадью поверхности. Различают пористые и непористые адсорбенты.

Непористые сорбенты - обладают большой наружной поверхностью. Это высокодисперсные порошки - углеродная сажа, образующаяся при сжигании органических соединений, высокодисперсный кремнезем - белая сажа. Площадь их поверхности огромна - от нескольких десятков до нескольких сотен и тысяч квадратных метров на грамм порошка. Например, лекарственный препарат силикс имеет поверхность 300 м^2 на 1 грамм вещества и содержит до 10^{16} частиц в 1 грамме вещества.

Пористые сорбенты - крупнодисперсные частицы, гранулы и т.д. Они имеют разветвленную внутреннюю поверхность. Это угольные сорбенты, силикагели, алюмосиликаты. На **рисунке 6** показано внутренняя поверхность частичек угольных сорбентов, которые изготавливают нагреванием без доступа воздуха органических материалов (например скорлупы кокосовых орехов, абрикос и т.д.). Газы, которые образуются при разрушении органических веществ прodelывают в частичке множество пор.



внутренняя поверхность частичек активных углей

Механизмы адсорбции на поверхности твердого тела окончательно не выяснены, однако имеется ряд более или менее доказанных положений, сформулированных в основном Ленгмюром, Поляни, Брунауэром, Эмметом и Теллером.

1. Адсорбционной активностью обладает не вся поверхность сорбента, а лишь его определенные участки - активные центры. В активных центрах имеются некомпенсированные химические связи - дефекты кристаллической решетки, группы атомов с неравномерным распределением электронной плотности или группы, способные к ионному обмену.

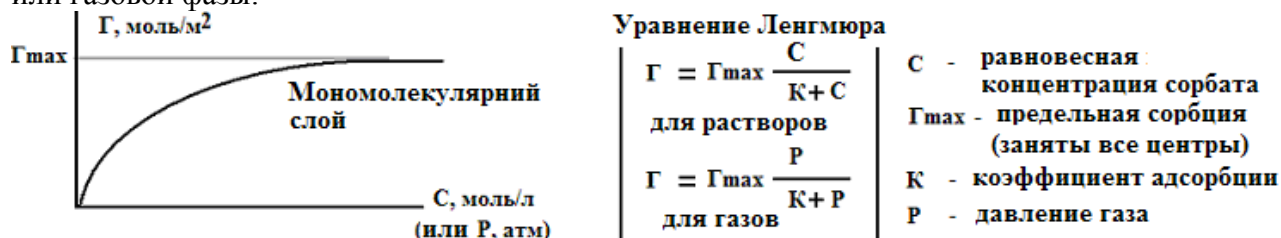
2. Адсорбционные силы действуют на малых расстояниях. Обычно это слабые взаимодействия - межмолекулярные силы и пр.

3. Процесс адсорбции - обратимый процесс. Связывание вещества сопровождается одновременным его высвобождением, т.е. наряду с адсорбцией идет десорбция. Процесс завершается установлением адсорбционно-десорбционного равновесия.

4. Каждый адсорбционный центр может удерживать только одну молекулу сорбата, в результате чего образуется мономолекулярный слой адсорбированных молекул. Т.е. поверхность сорбента может быть покрыта максимум одним слоем молекул сорбата.

Современная теория сорбции допускает образование полимолекулярных слоев (Поляни), исходя из предположения что один центр может связать не одну, а несколько молекул - как например, при сорбции азота на оксидах металлов при низких температурах.

Рассмотрим сорбцию веществ на поверхности твердого тела при постоянной температуре, т.е. построим изотерму адсорбции. Из кривой видно, что при увеличении концентрации растворенного вещества (или давления газа) величина сорбции растет, однако наступает момент, когда все активные центры уже заняты молекулами сорбата и увеличения сорбции уже не происходит, а изотерма адсорбции вышла на плато). На **рисунке 7** показана изотерма адсорбции и уравнение Ленгмюра для расчета количества сорбированного вещества из раствора или газовой фазы.



Уравнение Ленгмюра описывает адсорбцию при образовании мономолекулярного слоя. Как видно, адсорбция газов описывается тем же выражением, что адсорбция из растворов.

Сорбция из растворов. Процесс адсорбции из растворов значительно сложнее адсорбции газов, т.к. наряду с сорбцией растворенного вещества идет сорбция молекул растворителя. Различают 2 вида адсорбции из растворов - молекулярную и ионную.

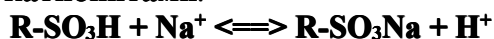
Молекулярная адсорбция - сорбция неэлектролитов или слабых электролитов на твердой поверхности. На сорбцию недиссоциирующих или слабо диссоциирующих молекул большое влияние оказывает природа поверхности и природа растворителя. Поверхность сорбента может быть гидрофобной (т.е. не смачиваться водой - угли, графит, тальк, парафин) или гидрофильной (смачиваемой водой - силикагели, глины, полисахариды). Из водных растворов гидрофобные (неполярные вещества), ПАВы хорошо адсорбируются на гидрофобной поверхности. На гидрофильной поверхности будут в большей степени адсорбироваться молекулы воды, чем молекулы растворенного вещества. Из неводных неполярных растворителей, таких как хлороформ, углеводороды, те же вещества будут лучше сорбироваться на гидрофильной поверхности, чем на гидрофобной.

На основе веществ с гидрофобной поверхностью разработаны **гемосорбенты**. Это чаще всего угли. Если через такой сорбент пропускают кровь, то низкомолекулярные неполярные вещества - билирубин, холестерин, многие лекарственные вещества, токсины поглощаются углями. Созданы **энтеросорбенты**, для очистки содержимого желудочно-кишечного тракта от микроорганизмов и вредных веществ. Существуют и сорбенты предназначенные для аппликационного применения, например, для лечения ран, промывания полостей и т.д.

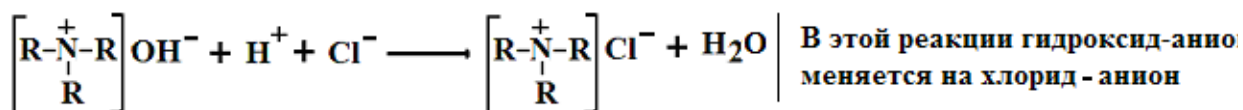
Ионная сорбция. Сильные электролиты в отличие от недиссоциирующих и слабодиссоциирующих соединений адсорбируются из растворов в виде ионов, а не молекул. При этом основную роль играют электростатические связи. Различают 2 механизма адсорбции ионов на поверхности твердого тела: ионный обмен и избирательную сорбцию.

Ионообменная адсорбция состоит в том, что твердая фаза способна поглощать из раствора катионы или анионы, выделяя взамен эквивалентные количества других катионов или анионов. Сорбенты, способные к ионному обмену называются ионитами или ионообменниками. Иониты могут иметь кислотный, основной или амфотерный характер.

Сорбенты кислотного типа содержат остатки различных кислот серной, фосфорной, органических кислот, пришитых к полимеру. Они способны обменивать ион водорода на катионы металлов и называются **катионитами**.



Сорбенты основного типа содержат группы OH и способны обменивать их на анион. Это аниониты. Чаще всего такие сорбенты содержат аминогруппу или четвертичный азот:



Сорбенты **амфотерного** типа обменивают как катионы, так и анионы.

Есть синтетические (искусственные) и природные иониты. Природные ионообменники это цеолиты и глаукониты. Применяются они для очистки воды, удаления тяжелых металлов из сточных вод, концентрирования редких металлов.

Избирательная сорбция - это фиксация на твердой поверхности ионов при сохранении подвижности ионов противоположного знака. Поглощаться будет тот ион, который уже имеется в составе кристаллической решетки или изоморфный ему (**правило Панета-Фаянса**), т.е. поглощаться будут ионы, которые могут пойти на достройку кристаллической решетки. Так при прибавлении к раствору нитрата серебра раствора иодида калия на осадке иодида серебра будут адсорбироваться ионы серебра или йода, но не калия или нитрат-ионы.

Изоморфные ионы (имеющие примерно одинаковый ионный радиус или электронное строение) также сорбируются. По отношению к иону йода изоморфными ионами будут бромид-, хлорид-, цианид-, роданид-ионы, но не нитрат-ионы.

Ионный обмен играет большую роль в процессах жизнедеятельности. Поскольку мембраны являются малопроницаемыми для заряженных частиц, то транспорт ионов через мембраны осуществляется с помощью специальных белков-переносчиков или ионных каналов.

ХРОМАТОГРАФИЯ

Явления адсорбции, растворимости лежат в основе хроматографических методов анализа, очистки и разделения веществ. Основоположителем хроматографического метода анализа является ботаник М.С.Цвет (1903).

Все хроматографические системы состоят из двух фаз - **неподвижной**, которая может быть жидкой или твердой, и **подвижной**, которая обычно пропускается через неподвижную фазу и может быть жидкой или газообразной. Разделение веществ основано на их различном распределении в подвижной и неподвижной фазах, а соотношение концентраций веществ в этих фазах называют **коэффициентом распределения**.

В зависимости от применяемых физико-химических процессов различают такие виды хроматографии:

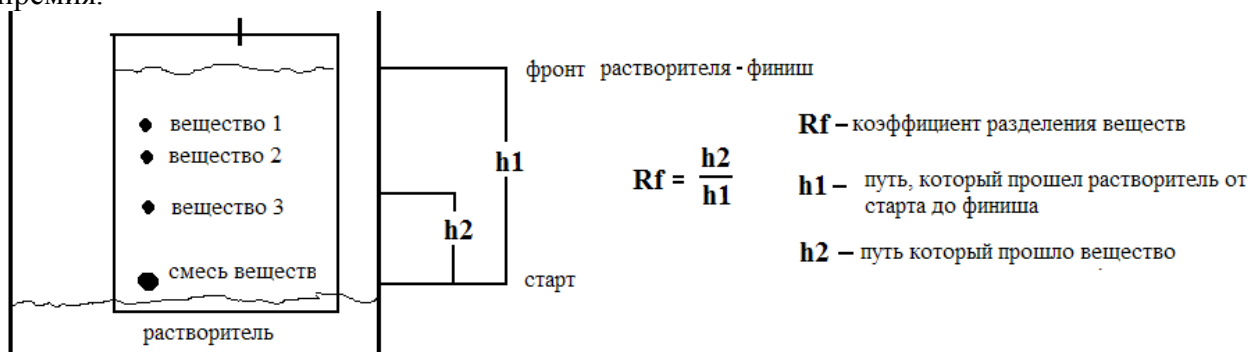
1. Адсорбционная хроматография - разделение основано на различном сродстве веществ к сорбенту
2. Распределительная (противоточная) - разделение основано на различной растворимости веществ в подвижной и неподвижной фазах
3. Ионообменная - основана на неодинаковой способности ионов к обмену с сорбентом
4. Проникающая - на различиях в размерах молекул или в величине зарядов молекул или частиц (молекулярные сита).
5. Эксклюзионная - разделение происходит за счет распределения молекул между растворителем, находящимся внутри пор сорбента, и растворителем, протекающим между его частицами.

6. Афинная хроматография. К сорбенту пришивается лиганд (маленькая молекула), с которой специфично связывается макромолекула. Например, если к сорбенту пришить субстрат какого-то фермента, то он специфически будет извлекать из смеси белков только этот фермент.

По технике эксперимента и характеру фаз различают такие варианты хроматографии:

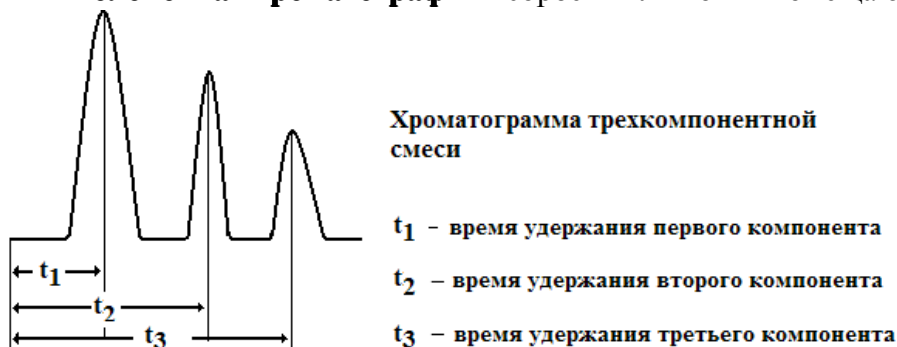
Бумажная - неподвижная фаза - вода, связанная с волокнами целлюлозы (фильтровальная бумага - имеет до 20-25% воды), подвижная фаза - органический растворитель с полярностью меньшей чем, у воды. На бумагу наносят смесь веществ, предназначенных для разделения и опускают в стеклянную камеру куда налит специально подобранный растворитель. Растворитель распространяясь в силу капиллярности по бумаге будет увлекать за собой вещества. Те вещества которые лучше растворяются в растворителе будут двигаться быстрее, а вещества которые лучше растворяются в воде находящейся в волокнах целлюлозы, будут задерживаться на старте или двигаться не так быстро (**рис. 8**). Каждое вещество

характеризуется своим коэффициентом разделения (**Rf**). Этот метод дал возможность разделить аминокислоты, азотистые основания, что и предопределило, установление первичной структуры белков, нуклеиновых кислот. За разработку этого метода присуждена Нобелевская премия.



Тонкослойная хроматография - применяют тонкий слой сорбента, нанесенный на стеклянную или металлическую пластинку (неподвижная фаза). Подвижной фазой является органический растворитель. Тут сочетаются как распределительный так и адсорбционный принципы хроматографии. Технически этот метод не отличается от хроматографии на бумаге. За разработку этого метода присуждена Нобелевская премия.

Колоночная хроматография - сорбент или ионит помещают в колонку (трубку).



В колонку вносят смесь веществ предназначенных для разделения и через колонку пропускают специально подобранный растворитель. В зависимости от сродства к материалу сорбента и к растворителю разные вещества будут с разной скоростью выходить из колонки (**рис. 9**). Для количественного определения разделенных веществ после выхода из колонки чаще используют способность веществ поглощать свет в ультрафиолетовой части спектра или способность к флюоресценции.

Одним из вариантов колоночной хроматографии является **высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ)**. В этом методе для ускорения разделения веществ растворитель пропускают через колонку под высоким давлением, а для количественного определения используют очень чувствительные детекторы. Современные приборы для ВЭЖХ позволяют разделять и определять вещества в очень низких количествах (менее 1 нг). Основные достижения химии, биохимии, молекулярной биологии, генетики, фармакологии связаны с применением этого методом. Поэтому за разработку метода ВЭЖХ присуждена Нобелевская премия.

Газо-жидкостная хроматография - неподвижная фаза - сорбент насыщенный нелетучей жидкостью, через который пропускают газ носитель - азот, аргон. Этот метод обеспечивает разделение и количественное определение очень малых количеств летучих веществ. За разработку этого метода присуждена Нобелевская премия.

Гель-хроматография - колонка, заполненная гелем. Гранулы специального сорбента (чаще это полисахариды) набухают и в результате появляется пористая структура геля с определенными размерами пор. Поэтому молекулы с размерами частиц соизмеримыми с размерами пор застревают в геле, а крупные частицы проходят между гранулами и первыми выходят из колонки. Этот метод используется для разделения крупных молекул (белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов) и их очистки от низкомолекулярных примесей.