

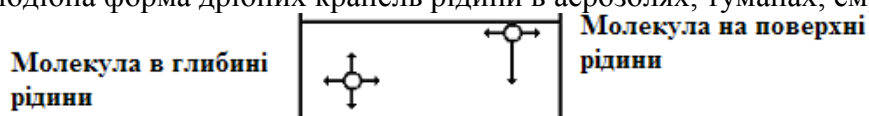
## Фізико-хімія поверхневих явищ

1. Характеристика поверхневих явищ та їх значення
3. Адсорбція на поверхні рідин
5. Хроматографія.

2. Сорбція. Общєе поняття
4. Адсорбція на поверхні твердого тела.

**До поверхневих явищ** відносять особливості поведінки речовин, які спостерігаються на поверхні поділу фаз. Їх причиною служить особливий стан молекул, що прилягають до поверхні поділу фаз. Біологічні системи є гетерогенними і відрізняються великим числом поверхонь поділу фаз. До типових поверхонь поділу фаз належать біологічні мембрани.

Властивості молекул в поверхневому шарі сильно відрізняються від таких в об'ємі системи. Молекули, що знаходяться всередині рідини, піддаються однаковим впливам з усіх боків. В результаті сили зчеплення між молекулами взаємно врівноважуються, а їх рівнодіюча дорівнює нулю. В той же час на молекули, що знаходяться на поверхні поділу фаз, наприклад, рідина-повітря, діють сили неоднакової величини. Це пов'язано з тим, що сили зчеплення між молекулами газів є значно слабшими, ніж між молекулами рідини. Рівнодіюча цих сил спрямована перпендикулярно поверхні поділу в глибину об'єму рідини, тобто рідина намагається втягнути в глибину молекулу, що знаходиться на її поверхні (**рис.1**). Тому поверхня рідини намагається скоротитись до мінімально можливої. Так виникає поверхневий натяг. Цим пояснюється кулеподібна форма дрібних крапель рідини в аерозолях, туманах, емульсіях.



В зв'язку з цим поверхневий шар рідини має певний запас поверхневої енергії. Ця енергія витрачається на роботу, спрямовану на утворення поверхні поділу фаз. При постійному тиску і температурі вона відповідає вільній енергії - поверхнева енергія Гібса.

**Поверхнева енергія** (F) прямо пропорційна добутку коефіцієнта поверхневого натягу ( $\sigma$ ) і площі поверхні (S).

$$F = \sigma * S$$

Поверхневий натяг вимірюється поверхневою енергією, віднесеною до площі поверхні і виражається в Дж/м<sup>2</sup> чи Н/м.

$$\sigma = F/S$$

Інакше кажучи **поверхневий натяг** - це сила, що намагається скоротити вільну поверхню тіла до найменшої можливої межі. В чисельному виразі енергетичне і силове визначення сили поверхневого натягу співпадають. Для води ці величини є рівними і складають, відповідно,  $7,3 \cdot 10^{-2}$  Н/м або (Дж/м<sup>2</sup>).

Поверхневий натяг залежить від температури, природи контактуючих фаз, концентрації розчинених речовин.

1. З підвищенням температури поверхневий натяг на межі рідина-повітря зменшується.

2. Поверхневий натяг визначається і природою рідини, а особливо її полярністю. Саме полярність визначає силу взаємодії між молекулами рідини. Чим більш полярною є рідина, тем вищий у неї поверхневий натяг.

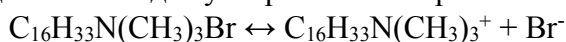
Ртуть -  $47,2 \cdot 10^{-2}$  Н/м, вода  $7,3 \cdot 10^{-2}$  Н/м, сироватка крові людини -  $4,6 \cdot 10^{-2}$  Н/м, гексан -  $1,8 \cdot 10^{-2}$  Н/м.

3. Поверхневий натяг розчинів відрізняються от такого у чистого розчинника. Речовина, які зменшують поверхневий натяг рідин називаються поверхнево-активними (**ПАР**), речовина, які не змінюють чи навіть збільшують поверхневий натяг рідин називаються поверхнево-інактивними (**ПІВ**).

Поверхнево-активні властивості мають численні органічні сполуки: фосфоліпіди, жирні кислоти, соли жирних кислот (мила), сульфокислоти, спирти, аміни, білки та інші. Їх характерною особливістю є наявність в молекулі полярних і неполярних груп, тому вони називаються діфільними (амфіпатичними). Полярні (гідрофільні) групи, такі як -COOH, -OH, H<sub>2</sub>N-, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>OH, здатні до гідратації. Неполярна (гідрофобна) частина молекули - вуглеводневий радикал має низьку спорідненість до води і погано в ній розчиняється. В силу цього молекули ПАР концентруються в поверхневому шарі рідини таким чином, що полярні

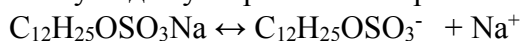
групи (голови) молекул розташовуються в водній фазі, а гідрофобні (хвости) – в повітряній фазі. Завдяки тому, що ці речовина знижують поверхневий натяг води і можуть одночасно розчинятись як в воді, так і в жирах, вони володіють сильними миючими властивостями і називаються детергентами. В залежності від будови полярної частини молекули всі ПАР ділять на групи:

1) катіонні ПАР – які дисоціюють в воді з утворенням поверхнево-активного катіону по реакції -



До них відносять соли аліфатичних чи ароматичних первинних, вторинних і третинних амінів і амонієвих основ. Багато з них застосовується в медицині як антимікробні препарати (наприклад, створений в нашому університеті декаметоксин).

2) аніонні ПАР – які дисоціюють у воді з утворенням поверхнево-активного аніону по реакції -



До них відносять соли карбонових кислот, соли жовчних кислот, алкіл- і арілсульфати. Ці ПАР складають основу миючих засобів – пральних порошків, шампунів, мил і т.д.

3) амфотерні ПАР - це алкіламінокислоти  $\text{RNH}_2\text{COOH}$ , сульфобетаїни та ін. В залежності від рН вони виявляють аніоно- або катіоноактивні властивості.

4) неіоногенні ПАР – які не дисоціюють у воді на іони. До них відносять використовувани в фармації і косметиці оксиетильовані спирти і жирні кислоти (твіни).

Поверхнева активність дифільних молекул залежить від довжини вуглеводневого радикала. Причому поверхнева активність з подовженням вуглеводневого радикала на атом вуглецю підвищується в 2-3,5 рази (**правило Дюкло-Траубе**).

Поверхнево-інактивні речовина (**ПІР**) не змінюють чи навіть підвищують поверхневий натяг. Це здебільшого сильні неорганічні електроліти - кислоти, луги, соли. Оскільки іони солей добре гідратуються, а сила взаємодії між молекулою води і іоном сильного електроліту є вищою, ніж взаємодія між самими молекулами води, то іони інтенсивно втягуються в глибини розчину. Тобто поява сильно гідратованих іонів електроліту сприяє підсиленню полярних властивостей системи в цілому, а відповідно і поверхневого натягу.

## СОРБЦІЯ, ЗАГАЛЬНІ ПОНЯТТЯ

**Сорбція** це поглинання газів, пари чи розчинених речовин поверхнею і об'ємом твердого тіла чи рідини. Речовини поглиначі називаються **сорбентами**, речовини, що поглинаються - **сорбатом** чи сорбтивом. В більшості випадків це процес оборотний і поряд з поглинанням речовин має місце явище десорбції - віддачі речовина.

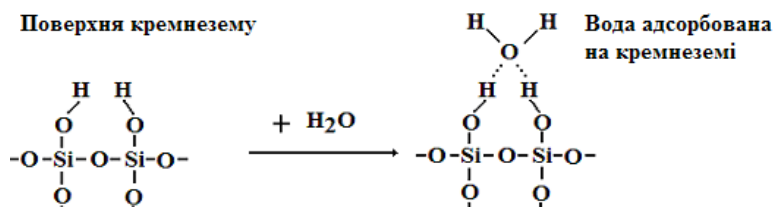
Розрізняють 4 основних сорбційних процеси: абсорбцію, адсорбцію, капілярну конденсацію, хемосорбцію.

1. **Абсорбція** - поглинання газу чи пари всім об'ємом твердого тіла чи рідини, тобто це об'ємна сорбція. Цей процес полягає в проникненні молекул газу чи рідини в масу сорбенту і завершується утворенням твердого чи рідкого розчину. Швидкість процесу досить низька і визначається дифузиею. Приклад – поглинання водню паладієм, аміаку чи диоксиду вуглецю - водою.

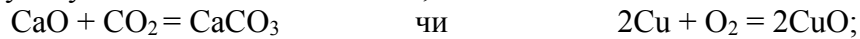
2. **Адсорбція** - накопичення молекул сорбата в поверхневому шарі твердого тіла чи рідини.

3. **Капілярна конденсація** - процес зрідження пара в порах твердого сорбенту, при зниженні температури нижче критичної для цього пара.

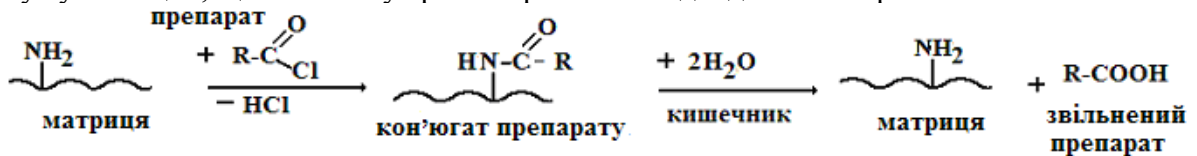
Зазначені вище види сорбції відносяться до розряду **фізичної сорбції**, оскільки вони здійснюються за рахунок слабких взаємодій - сил Ван-дер-Ваальса (міжмолекулярної взаємодії - орієнтаційних, індукційних, дисперсійних) і водневих зв'язків. Прикладом є сорбція води на кремнеземі (**рис. 2**). Молекули води приєднуються до силанольних груп кремнезему за рахунок водневих зв'язків.



4. Якщо в процесі сорбції утворюються нові хімічні сполуки, то такий процес називається **хемосорбцією**. На відміну від фізичної сорбції хемосорбція як правило необоротна. Приклади: хемосорбція діоксиду вуглецю на оксиді кальцію, кисню на міді.



Метод хемосорбції використовується для створення лікарських форм зі сповільненим вивільненням активної речовини. Це дозволяє зменшити число прийомів ліків. На **рисунку 3** показаний процес кон'югації на поверхні сорбенту, що містить аміногрупи, лікарської речовини, що має у своєму складі карбоксильну групу (до таких речовин належать більшість протизапальних засобів). Для активації карбоксильну групу спочатку перетворюють в хлорангідрид, який далі взаємодіє з аміногрупою на поверхні сорбенту з утворенням амідного зв'язку. При попаданні в кишечник такий препарат під впливом ферментів повільно віддає активну субстанцію, що забезпечує рівномірне його надходження в кров.



### АДСОРБЦІЯ НА ПОВЕРХНІ РІДИН

Адсорбцію на межі поділу рідина-газ і рідина-рідина розглянемо на прикладі ПАР. Оскільки лише полярна головка ПАР розчиняється у воді, а гідрофобний хвіст ні, тому такі молекули виштовхуються на поверхню, де і накопичуються - це приклад **позитивної** адсорбції. Межею такої адсорбції є повне насичення поверхневого шару адсорбованою речовиною. Якщо ж речовина збільшує поверхневий натяг, то вона втягується у внутрішні шари рідини. Це **негативна** адсорбція, оскільки поверхневі шари збіднюються розчиною речовиною. Величина адсорбції вимірюється за рівнянням Гібса, яке застосовується для рідин:

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

}

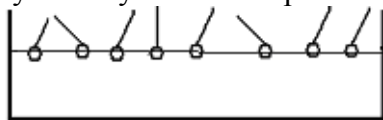
$\Gamma$  – гама - надлишок чи недостача речовини в поверхневому шарі рідини, моль/м<sup>2</sup>

$\Delta\sigma$  – зміна поверхневого натягу

$\Delta C$  – зміна концентрації ПАР чи ППР

$C$  – вихідна концентрація речовини

Ленгмюр висунув припущення, що при максимальних величинах сорбції поверхня розчину покривається шаром товщиною в одну молекулу ПАР (мономолекулярним шаром), гідрофобні хвости молекул ПАР спрямовані перпендикулярно поверхні, утворюючи щось подібне частоколу (**рис. 4**). При вертикальній орієнтації довжина ланцюга молекули не впливає на площу, зайняту молекулою в поверхневому шарі.

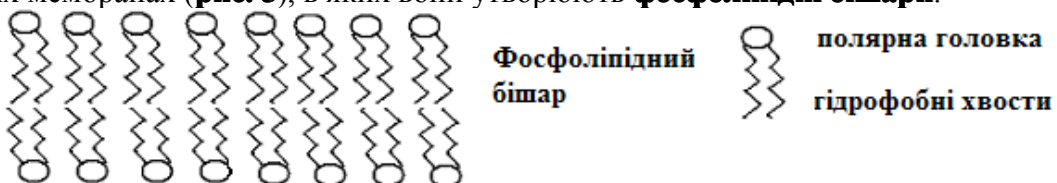


Мало молекул ПАР на поверхні рідини



Повне заповнення поверхні рідини молекулами ПАР

Вертикальна орієнтація молекул фосфоліпідів, що теж мають властивості ПАР, існує в біологічних мембранах (**рис. 5**), в яких вони утворюють **фосфоліпідні бішари**.



До складу організмів входить велике число ПАР - солі жирних кислот, жовчні кислоти та їх соли, фосфоліпіди. **Сурфактанти** легень - це фосфоліпідно-білкові комплекси, які вистилають поверхню альвеол, знижуючи поверхневий натяг і перешкоджаючи спаданню стінок альвеол при видиху. Недоношені діти часто гинуть від недостачі сурфактанту в легких, тому їм слід вводити штучний сурфактант.

## АДСОРБЦІЯ НА ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА

Тверді адсорбенти - природні і штучні матеріали з великою площею поверхні. Розрізняють пористі і непористі адсорбенти.

**Непористі сорбенти** - володіють великою зовнішньою поверхнею. Це високодисперсні порошки - вуглецева сажа, яка утворюється при згоранні органічних сполук, високодисперсний кремнезем - біла сажа. Площа їх поверхні величезна - від кількох десятків до сотень і тисяч квадратних метрів на грам порошку. Наприклад, лікарський препарат силікс має поверхню 300 м<sup>2</sup> на 1 грам речовини і містить до 10<sup>16</sup> частинок в 1 грамі речовини.

**Пористі сорбенти** – крупнодисперсні частинки, гранули і т.д., які мають розгалужену внутрішню поверхню. Це вугільні сорбенти, силікагелі, алюмосилікати. На **рисунку 6** показана внутрішня поверхню частинок вугільних сорбентів, які виготовляють нагріванням без доступу повітря органічних матеріалів (наприклад шкарлупи кокосових горіхів, абрикос і т.д.). Гази, які утворюються при руйнуванні органічних речовин пробивають в частинці безліч пор.



**внутрішня поверхня  
частинок активного  
вугілля**

**Механізми адсорбції** на поверхні твердого тіла остаточно не з'ясовані, однак існує низка більш чи менш доведених положень, сформульованих в основному Ленгмюром, Полянї, Брунауером, Еметом і Телером.

1. Адсорбційною активністю володіє не вся поверхню сорбенту, а лише його певні ділянки - активні центри. В активних центрах зосереджуються некомпенсовані хімічні зв'язки – дефекти кристалічної решітки, групи атомів з нерівномірним розподілом електронної густини чи групи, які здатні до іонного обміну.

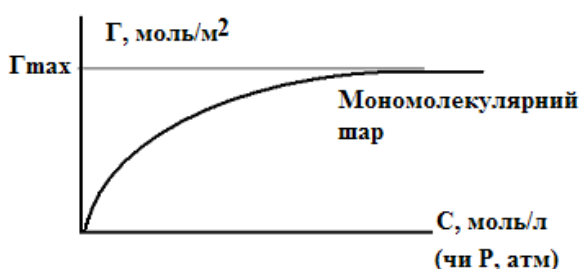
2. Адсорбційні сили діють на малих відстанях. Частіше це слабкі взаємодії - міжмолекулярні сили та інше.

3. Процес адсорбції - оборотний процес. Зв'язування речовини супроводжується одночасним його вивільненням, тобто наряду з адсорбцією йде десорбція. Процес завершується встановленням адсорбційно-десорбційної рівноваги.

4. Кожен адсорбційний центр може утримати лише одну молекулу сорбату, в результаті чого утворюється мономолекулярний шар адсорбованих молекул. Тобто поверхню сорбента може бути покрита максимум одним шаром молекул сорбата.

Сучасна теорія сорбції допускає утворення полімолекулярних шарів (Полянї), виходячи з припущення, що один центр може зв'язати не одну, а кілька молекул - як наприклад, при сорбції азоту на оксидах металів при низьких температурах.

Розглянемо сорбцію речовин на поверхні твердого тіла при постійній температурі, тобто побудуємо ізотерму адсорбції. З кривої видно, що при збільшенні концентрації розчиненої речовини (чи тиску газу) величина сорбції росте, однак настає момент, коли всі активні центри вже зайняті молекулами сорбата і збільшення сорбції вже не настає, а ізотерма адсорбції виходить на плато). На **рисунку 7** показана ізотерма адсорбції та рівняння Ленгмюра для розрахунку кількості сорбованої речовини з розчину або газової фази.



**Рівняння Ленгмюра**

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{C}{K + C}$$

(для розчинів)

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{P}{K + P}$$

(для газів)

$C$  - рівноважна концентрація сорбата

$\Gamma_{\max}$  - гранична сорбція (зайняті всі центри)

$K$  - коефіцієнт адсорбції

$P$  - тиск газу

Рівняння Ленгмюра описує адсорбцію при утворенні мономолекулярного шару. Як видно, адсорбція газів описується тем же виразом, що адсорбція з розчинів.

**Сорбція из розчинів.** Процес адсорбції з розчинів значно складніший, ніж адсорбція газів, оскільки поряд з сорбцією розчиненої речовини йде сорбція молекул розчинника. Розрізняють 2 види адсорбції з розчинів - молекулярну і іонну.

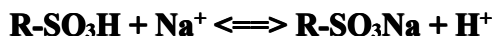
**Молекулярна адсорбція** - сорбція неелектролітів чи слабких електролітів на твердій поверхні. На сорбцію недисоційованих чи слабо дисоційованих молекул великий вплив має природа поверхні сорбента та природа розчинника. Поверхня сорбента може бути гідрофобною (тобто не змочуватись водою – вугілля, графіт, тальк, парафін) чи гідрофільною (змочується водою - силікагелі, глини, полісахариди). З водних розчинів гідрофобні (неполярні речовина), ПАВ добре адсорбуються на гідрофобній поверхні. На гідрофільній поверхні будуть в більшій мірі адсорбуватись молекули води, ніж молекули розчиненої речовини. З неводних неполярних розчинників, таких як хлороформ, вуглеводні, ті ж речовини будуть краще сорбуватись на гідрофільній поверхні, ніж на гідрофобній.

На основі речовин з гідрофобною поверхнею створені **гемосорбенти**. Це частіше всього вугільні адсорбенти. Якщо через такий сорбент пропускають кров, то низькомолекулярні неполярні речовина - білірубін, холестерин, багато лікарських речовин, токсини поглинаються активним вугіллям. Створені також **ентеросорбенти**, які призначаються для очистки вмісту шлунково-кишкового тракту від мікроорганізмів і шкідливих речовин. Існують і сорбенти, що призначаються для аплікаційного застосування, наприклад, для лікування ран, промивання порожнин і т.д.

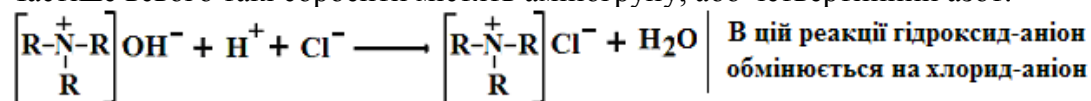
**Іонна сорбція.** Сильні електроліти на відміну від недисоціюючих і слабкодисоціюючих сполук адсорбуються з розчинів у вигляді іонів, а не молекул. При цьому основну роль в сорбції відіграють електростатичні зв'язки. Розрізняють 2 механізми адсорбції іонів на поверхні твердого тіла: іонний обмін і вибірку сорбцію.

**Іонообмінна адсорбція** полягає в тому, що тверда фаза здатна поглинати з розчину катіони чи аніони, виділяючи взамін еквівалентні кількості інших катіонів чи аніонів. Сорбенти, що здатні до іонного обміну називаються іонітами чи іонообмінниками. Іоніти можуть мати кислотний, основний чи амфотерний характер.

Сорбенти кислотного типу містять залишки різних кислот сірчаної, фосфорної, органічних кислот, пришитих до полімеру. Вони здатні обмінювати іон водню на катіони металів і називаються **катіонітами**.



Сорбенти основного типу містять гідроксильні групи і можуть обмінювати їх на аніон. це аніоніти. Частіше всього такі сорбенти містять аміногрупу, або четвертинний азот:



Сорбенти **амфотерного** типу обмінюють як катіони, так і аніони.

Існують синтетичні (штучні) і природні іоніти. Природні іонообмінники це цеоліти і глауконіти. Застосовуються вони для очистки води, влучення важких металів з стічних вод, концентрування рідкісних металів.

**Вибіркова сорбція** - це фіксація на твердій поверхні іонів при збереженні рухливості іонів протилежного знаку. Поглинатись буде той іон, який вже є в складі кристалічної решітки чи ізоморфний йому (**правило Панета-Фаянса**), тобто поглинатись будуть іони, які можуть піти на добудовування кристалічної решітки. Так при додаванні до розчину нітрату срібла розчину йодиду калію на осаді йодиду срібла будуть адсорбуватись іони срібла чи йоду, але не іони калію чи нітрат-іони. **Ізоморфні іони** (тобто ті іони, які мають приблизно однаковий іонний радіус чи електронну будову) також будуть сорбуватись. По відношенню до іону йоду ізоморфними іонами будуть бромід-, хлорид-, ціанід-, роданід-іони, але не нітрат-іони.

Іонний обмін відіграє велику роль в процесах життєдіяльності. Оскільки мембрани є мало проникними для заряджених частинок, то транспорт іонів через мембрани здійснюється за допомогою спеціальних білків-переносчиків чи іонних каналів.