

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский
университет имени академика И. П. Павлова»
Министерства здравоохранения Российской Федерации**

Кафедра общей и биорганической химии

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Учебное пособие



Санкт-Петербург
РИЦ ПСПбГМУ
2023

УДК 544 (075.5)

ББК 24я7

П42

Авторы:

проф. **Н. А. Водлазкая**

доц. **О. Г. Кузнецова**

асс. **Г. О. Юрьев**

проф. **Е. А. Попова**

доц. **Л. А. Меркушева**

доц. **О. Ю. Николаева**

проф. **В. В. Шаройко**

зав. кафедрой **К. Н. Семёнов**

Рецензент: д.х.н., профессор, профессор кафедры коллоидной химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета **Б.А. Носков**

*Пособие утверждено на заседании ЦМУ физиолого-химических дисциплин.
Протокол № 4 от 06.12.2021 года*

П42 **Поверхностные явления : учебное пособие / Н. А. Водлазкая [и др.]. –**
СПб.: РИЦ ПСПбГМУ, 2023. – 84 с.

ISBN 978-5-88999-868-6

В данном пособии изложены основные закономерности физической химии поверхностных явлений на различных поверхностях раздела фаз, включая неподвижные и подвижные границы. Рассмотрены факторы, влияющие на поверхностную энергию, приведены основные методы определения поверхностного натяжения. Отдельное внимание уделено процессам адгезии и когезии, а также применению сорбционных процессов в медицине. Приведены решения заданий и задач на темы поверхностных явлений, а также задания для самостоятельного решения.

Пособие предназначено для студентов лечебного, педиатрического и стоматологического факультетов, аспирантов и преподавателей; может быть использовано при подготовке лекционных и семинарских занятий по курсам «Химия» и «Биологически активные соединения».

ISBN 978-5-88999-868-6

© РИЦ ПСПбГМУ, 2023

Оглавление

1. Избыточная поверхностная энергия и поверхностное натяжение	4
1.1. Факторы, влияющие на поверхностное натяжение жидкостей.....	6
1.2. Капиллярные явления	8
1.3. Методы определения поверхностного натяжения.....	11
2. Пути снижения поверхностной энергии. Классификация сорбционных явлений	15
3. Адгезия и когезия. Смачивание и флотация	21
3.1. Адгезия и когезия	21
3.2. Смачивание и флотация	25
4. Адсорбция на разных поверхностях раздела фаз.....	29
4.1. Адсорбция на поверхности твёрдого тела на границе с флюидными фазами	29
4.1.1. Классификация адсорбентов	29
4.1.2. Молекулярная адсорбция из газовой фазы	30
4.1.3. Молекулярная адсорбция из растворов неэлектролитов	41
4.1.4. Адсорбция из растворов электролитов.....	43
4.2. Адсорбция на границе жидкости с флюидными фазами	48
4.3. Адсорбция на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей	52
5. Хроматография	54
6. Применение сорбционных процессов в медицине	64
7. Контроль усвоения темы.....	72
7.1. Примеры ответов на вопросы	72
7.2. Примеры решения задач	78
7.3. Вопросы и задания для самостоятельного решения	81
7.4. Расчётные задачи для самостоятельного решения	82
8. Рекомендуемая литература	83

1. ИЗБЫТОЧНАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Разнообразные биологические процессы, протекающие в клетках, органах и тканях, происходят в значительной мере с веществами, находящимися в коллоидном состоянии, так как большинство природных объектов представляют собой дисперсные системы. Основные и наиболее характерные свойства этих систем обусловлены особым состоянием вещества на границах раздела фаз. Причиной изменения свойств является наличие поверхностного слоя, в котором молекулы имеют иное состояние, чем в объёме системы.

Любая поверхность имеет избыточную поверхностную энергию, которая представляет собой термодинамическую функцию, характеризующую энергию межмолекулярного взаимодействия в поверхностном слое. Разберём данное явление более подробно.

На рис. 1 представлена схема межмолекулярных взаимодействий для двух молекул: находящейся на границе раздела фаз и молекулы в объёме фазы.

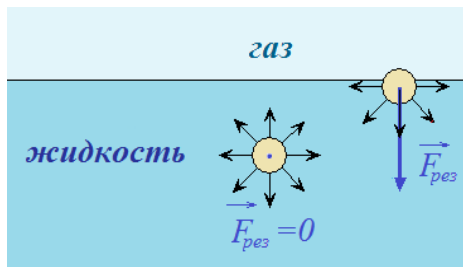


Рис. 1. Межмолекулярные взаимодействия внутри жидкой фазы и на границе раздела фаз (стрелками показаны направления сил межмолекулярного взаимодействия отдельных молекул и результирующая сила)

Рассмотрим поверхность раздела вода – воздух. Так как плотность газа *значительно ниже* плотности жидкости, то и интенсивность межмолекулярного взаимодействия на границе раздела намного слабее, чем в объёме фазы, и им можно пренебречь. Вследствие этого результирующая межмолекулярных сил направлена внутрь жидкости, и молекулы поверхностного слоя втягиваются в глубину жидкой фазы. При этом можно говорить, что система обладает избыточной энергией и стремится к уменьшению её площади межфазной поверхности.

Силу, действующую на отрезок l , который лежит на поверхности раздела фаз, и направленную по касательной к поверхности, называют **поверхностным натяжением** σ (рис. 2):

$$F = \sigma \cdot l \quad (1),$$

где F – сила поверхностного натяжения, Н; σ – коэффициент поверхностного натяжения (или просто поверхностное натяжение), Н/м; l – длина отрезка, м.

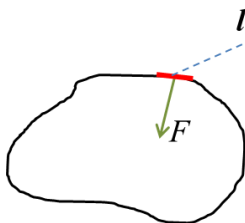


Рис. 2. Графическое представление силы поверхностного натяжения (вид сверху)

При создании новой поверхности раздела с площадью S необходимо затратить работу, поэтому *поверхностное натяжение можно определить и как величину, равную работе создания единицы площади поверхности:*

$$W = \sigma \cdot s \quad (2),$$

где W – работа по созданию поверхности раздела фаз площадью s , Дж; σ – работа по созданию единицы площади поверхности, Дж/м²; s – площадь поверхности раздела фаз, м².

Единицы измерения поверхностного натяжения в системе СИ: $[\sigma] = \text{Дж/м}^2 = \text{Н/м}$, что соответствует определению этой величины как работы образования единицы площади поверхности (энергетическое определение поверхностного натяжения) или как силы, действующей на единицу длины (силовая интерпретация поверхностного натяжения), причем одни единицы измерения легко выводятся из других: $1 \text{ Дж/м}^2 = 1 (\text{Н} \cdot \text{м})/\text{м}^2 = 1 \text{ Н/м}$.

При термодинамическом описании поверхностных явлений используют метод избыточных величин Гиббса. Согласно этому методу, реальную систему, содержащую поверхностный слой конечной толщины и объёмные фазы, сравнивают с мысленной системой, в которой объёмные

фазы рассматриваются как однородные вплоть до некоторой математической поверхности (разделяющей поверхности) (рис. 3).

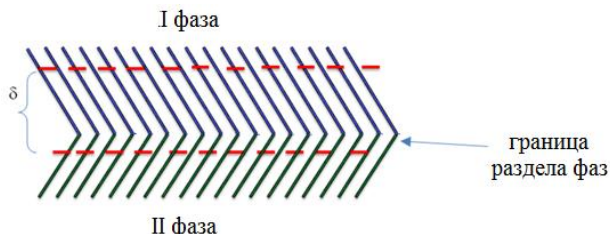


Рис. 3. Схема поверхностного слоя (δ – толщина поверхностного слоя, за пределами которого свойства перестают отличаться от свойств объёмных фаз)

Разность свойств мысленной и реальной систем называют **избыточной термодинамической величиной**. При отнесении её к площади поверхности раздела получают удельную поверхностную величину. Избыточная поверхностная энергия Гиббса системы определяется разностью энергий Гиббса реального и мысленного состояний системы:

$$G_s = G_{\text{реал}} - G_{\text{идеал}} = \sigma \cdot S \quad (3),$$

тогда

$$\sigma = \frac{G_s}{S} \quad (4).$$

Таким образом, *поверхностное натяжение является удельной поверхностной энергией Гиббса*.

1.1. Факторы, влияющие на поверхностное натяжение жидкостей

Влияние природы фаз

Согласно энергетическому определению, поверхностное натяжение связано с работой образования поверхности раздела фаз. Чем сильнее межмолекулярные взаимодействия в данном теле, тем больше его поверхностное натяжение на границе с газовой фазой. Поэтому поверхностное натяжение у малополярных жидкостей (со слабыми межмолекулярными взаимодействиями) меньше, чем у полярных (с сильными межмолекулярными взаимодействиями) (табл. 1).

Таблица 1

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

Аналогичным образом значение поверхностного натяжения изменяется на границе жидкость – жидкость. В таблице 2 приведены значения коэффициентов поверхностного натяжения воды на границе с воздухом и некоторыми жидкостями при температуре 293,15 К.

Таблица 2

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/CH_3Cl)	27,70
Вода/Диэтиловый эфир ($H_2O/C_2H_5OC_2H_5$)	10,00

Анализ таблицы 2 показывает, что поверхностное натяжение уменьшается тем сильнее, чем меньше различие в полярностях граничащих фаз. Полярность жидкостей в ряду: бензол – хлороформ – диэтиловый эфир увеличивается, следовательно, в том же порядке уменьшается разность полярностей этих жидкостей по сравнению с водой.

В случае контакта двух несмешивающихся жидкостей межфазное поверхностное натяжение на границе «жидкость₁ – жидкость₂» подчиняется **правилу Антонава**:

Поверхностное натяжение на границе двух жидкостей примерно равно разности поверхностных натяжений взаимно насыщенных жидкостей на границе с воздухом:

$$\sigma_{ж1/ж2} \approx \sigma_{ж1/в} - \sigma_{ж2/в} \quad (5).$$

Следует отметить, что поверхностное натяжение растворов отличается от поверхностного натяжения растворителя. Растворённые вещества могут увеличивать, уменьшать и не влиять на значение поверхностного натяжения (см. Классификацию веществ по знаку изменения поверхностного натяжения).

Влияние температуры

При увеличении температуры поверхностное натяжение всегда уменьшается.

Это может быть связано с тем, что при увеличении температуры растёт давление насыщенного пара, что ведёт к увеличению концентрации молекул в газовой фазе, и, следовательно, к уменьшению нескомпенсированности сил на поверхности раздела фаз и уменьшению поверхностного натяжения.

Температурная зависимость поверхностного натяжения на границе жидкость – газ близка к линейной и может быть описана с помощью эмпирического уравнения:

$$\sigma = \sigma_0 + \beta(t - t_0) \quad (6),$$

где σ и σ_0 – поверхностное натяжение при температурах t и t_0 соответственно, β – температурный коэффициент поверхностного натяжения для данной жидкости. Таким образом, чем выше температура, тем меньше поверхностное натяжение.

Для большинства жидкостей эта зависимость линейна вплоть до $T_{кр}$ (критической температуры, когда исчезает граница раздела фаз между жидкостью и паром, например, для H_2O : $T_{кр}=373,9$ °С, $P_{кр}= 217,7$ атм; для C_2H_5OH : $T_{кр}= 243,1$ °С, $P_{кр}=63$ атм.)

1.2. Капиллярные явления

Вследствие наличия избыточной поверхностной энергии в дисперсных системах с заметной кривизной поверхности возникает избыточное давление, которое обозначается Δp и называется **капиллярным давлением или давлением Лапласа**.

Рассмотрим влияние кривизны поверхности на давление Лапласа.

Очевидно, что в случае плоской поверхности $\Delta p = 0$.

Дополнительное давление Δp появляется в случае выпуклой поверхности (положительная кривизна) – $\Delta p > 0$ и вогнутой поверхности (отрицательная кривизна) – $\Delta p < 0$.

Таким образом, давление под выпуклой поверхностью жидкости всегда больше, а под вогнутой поверхностью всегда меньше, чем под плоской поверхностью жидкости:

$$p_{\text{выпукл}} = p_0 + \Delta p \quad (7),$$

$$p_{\text{вогнут}} = p_0 - \Delta p \quad (8),$$

где $p_{\text{выпукл}}$ – давление под выпуклой поверхностью жидкости; $p_{\text{вогнут}}$ – давление под вогнутой поверхностью жидкости; p_0 – давление под плоской поверхностью жидкости; Δp – давление Лапласа.

Для сферической поверхности с радиусом кривизны r для расчёта давления, обусловленного кривизной, можно использовать **формулу Лапласа**, которая в этом случае принимает вид:

$$\Delta p = \pm \frac{2\sigma}{r} \quad (9).$$

Таким образом, для сферической поверхности *дополнительное давление под изогнутой поверхностью жидкости вследствие действия сил поверхностного натяжения прямо пропорционально коэффициенту поверхностного натяжения, обратно пропорционально радиусу мениска жидкости и направлено к центру кривизны.*

Одним из важнейших следствий существования избыточного давления является поднятие (или опускание) жидкости в капилляре. На рис. 4 изображен капилляр (а), стенки которого смачиваются жидкостью, в которую он погружен, и капилляр (б) с несмачиваемыми стенками.

В первом капилляре жидкость имеет отрицательную кривизну поверхности, и возникающее избыточное давление поднимает жидкость; при отрицательной кривизне поверхности жидкости (капилляр б) уровень жидкости в капилляре опускается.

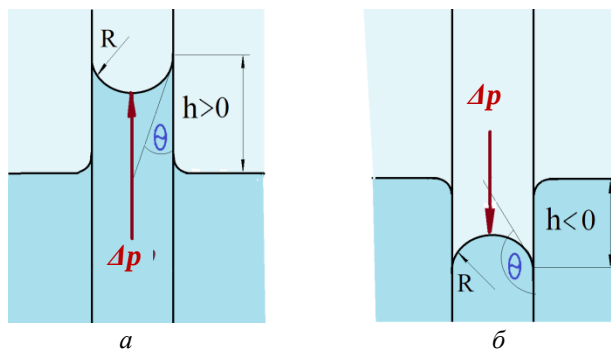


Рис. 4. Капиллярные явления. Изменение уровня жидкости в случае смачивания (а) и несмачивания (б) стенок капилляра жидкостью

Вывод о том, что давление насыщенного пара над выпуклой поверхностью жидкости больше, а над вогнутой – меньше, чем над плоской поверхностью можно сделать на основе анализа уравнения Томсона (лорда Кельвина):

$$p = p_- \cdot e^{\pm \frac{2\sigma V_m}{rRT}} \quad (10),$$

где p – давление над искривлённой поверхностью; p_- – давление над плоской поверхностью; σ – поверхностное натяжение жидкости, образующейся при конденсации пара; V_m – молярный объём жидкости; r – радиус кривизны поверхности (знак «+» относится к положительной кривизне поверхности, а знак «-» соответствует отрицательной кривизне); T – абсолютная температура; R – универсальная газовая постоянная; e – основание натурального логарифма.

Анализ уравнения 10 показывает:

– при положительной кривизне (выпуклая поверхность, положительный показатель степени в уравнении 9) давление насыщенного пара будет больше, чем над плоской поверхностью, и тем больше, чем меньше радиус кривизны. Конденсация паров будет происходить при большем давлении, чем над плоской поверхностью. Таким образом, чем меньше радиус выпуклой поверхности (поверхности капли жидкости), тем больше равновесное давление её насыщенного пара над поверхностью. Давление пара над мелкими каплями жидкости будет всегда больше, чем над крупными. Разность давлений будет вызывать перенос молекул пара от мелких капель к крупным с последующей конденсацией испарённой массы. Этот процесс приводит к увеличению объёма крупных капель за счёт исчезно-

вения мелких и называется *изотермической перегонкой*. Процесс изотермической перегонки является причиной выпадения атмосферных осадков (дождя) – высокодисперсных капель воды, составляющих облака и туманы, укрупняющихся в процессе изотермической перегонки;

– при отрицательной кривизне (вогнутая поверхность, показатель степени в уравнении 9 имеет отрицательный знак), имеющей место в капиллярах при смачивании, давление насыщенного пара над искривлённой поверхностью будет уменьшаться с уменьшением радиуса кривизны. Конденсация паров будет происходить при меньшем давлении, чем над плоской поверхностью и, тем быстрее, чем меньше радиус капилляра (больше радиус кривизны). Такое явление называется *капиллярной конденсацией*. Непременным условием капиллярной конденсации является смачивание конденсирующейся жидкостью стенок капилляра и малые размеры капилляров ($r \leq 7$ нм).

Уравнение Оствальда, аналогичное уравнению Томсона, может быть использовано для описания зависимости растворимости веществ от кривизны поверхности:

$$C_r = C_\infty \cdot e^{\pm \frac{2\sigma V_m}{rRT}} \quad (11),$$

где C_∞ – концентрация вещества в насыщенном растворе в равновесии с крупными частицами с бесконечным радиусом кривизны (плоская поверхность), то есть растворимость; C_r – концентрация вещества в растворе, равновесном с мелкими частичками со средним радиусом r . Следует отметить, что уравнение 11 строго применимо для описания дисперсных систем, содержащих капли и пузырьки. Видно, что с увеличением степени дисперсности растворимость растёт.

1.3. Методы определения поверхностного натяжения

Методы измерения поверхностного натяжения на границах жидкость–газ или жидкость–жидкость подразделяются на:

- статические;
- полустатические;
- динамические.

В статических методах граница раздела жидкость–газ в ходе измерений неподвижна (метод висячей капли, сидячего пузырька и капиллярного поднятия жидкости). В динамических методах граница раздела движется; для реализации этих методов необходимо достаточно сложное аппаратное обеспечение.

Наиболее распространёнными методами, в которых граница раздела фаз образуется в ходе измерений, являются полустатические методы. К ним относятся методы отрыва пластинки и отрыва кольца, сталагмометрический метод, а также метод максимального давления в пузырьке газа (метод Ребиндера).

1) Сталагмометрический метод (метод счёта капель) основан на том, что в момент отрыва капли от конца вертикальной трубки (капилляра) вес капли q равен силе поверхностного натяжения F_n , которая действует вдоль окружности шейки капли:

$$\vec{q} = \vec{F_n} \quad (12).$$

Для измерения веса капли используют сталагмометр, представляющий собой трубку с расширением в средней части и оканчивающуюся капилляром (рис. 5).



Рис. 5. Схема, описывающая сталагмометрический метод измерения поверхностного натяжения

Для расчёта поверхностного натяжения исследуемой жидкости используется следующее уравнение:

$$\sigma = \sigma_{ст} \cdot \frac{\rho}{\rho_{ст}} \cdot \frac{n_{ст}}{n} \quad (13),$$

где σ и $\sigma_{\text{ст}}$ – поверхностные натяжения исследуемой и стандартной¹ жидкостей; ρ и $\rho_{\text{ст}}$ – плотности исследуемой и стандартной жидкостей; n и $n_{\text{ст}}$ – количества капель исследуемой и стандартной жидкостей, которые вытекают из сталогмометра.

2) Метод капиллярного поднятия. Этот метод основан на определении разности уровней исследуемой жидкости в капилляре радиуса r_0 в широком сосуде. Для этого капилляр диаметром 0,2-0,3 мм погружают в широкий (диаметром не менее 30 мм) сосуд с исследуемой жидкостью.

При частичном погружении капилляра в смачивающую его жидкость уровень жидкости в нём повышается до тех пор, пока гидростатическое давление столба не уравнивает действие силы, вызывающей втягивание жидкости в капилляр.

Таким образом, в состоянии равновесия можно записать равенство капиллярного давления (Δp) и давления столба жидкости ($P_{\text{ст.ж.}}$) в капилляре $\Delta p = P_{\text{ст.ж.}}$.

Давление столба жидкости рассчитывается по формуле:

$$P_{\text{ст.ж.}} = \rho \cdot g \cdot h \quad (14),$$

где $P_{\text{ст.ж.}}$ и h – давление столба исследуемой жидкости и его высота; ρ – плотность исследуемой жидкости; g – ускорение свободного падения.

С учётом формулы Лапласа (уравнение 9) получаем следующее равенство:

$$\frac{2\sigma}{r_0} = \rho \cdot g \cdot h \quad (15)$$

Тогда уравнение для расчёта поверхностного натяжения исследуемой жидкости будет иметь вид:

$$\sigma = \frac{\rho \cdot g \cdot h \cdot r_0}{2} \quad (16)$$

где σ – поверхностные натяжения исследуемой жидкости; ρ – плотность исследуемой жидкости; g – ускорение свободного падения; h – высота столба жидкости в капилляре; r_0 – радиус капилляра.

3) В методе максимального давления в пузырьке (метод Ребиндера) поверхностное натяжение определяется по максимальному значению давления ($P_{\text{вн}}$), при котором происходит отрыв пузырька воздуха, выдав-

¹ **Стандартная жидкость** – жидкость с известным значением коэффициента поверхностного натяжения.

ливаемого из капилляра с радиусом r_0 , опущенного на определённую глубину в исследуемую жидкость.

При медленном продавливании пузырька из капилляра в жидкость в нём возникает избыточное внутреннее давление $P_{\text{вн}}$, которое согласно закону Лапласа определяется поверхностным натяжением и кривизной поверхности пузырька $P_{\text{вн}} = 2\sigma/r_{\text{м}}$.

Радиус кривизны $r_{\text{м}}$ изменяется по мере продавливания пузырька в жидкость. Видно (рис. 6), что в начальный момент пузырек имеет большой радиус кривизны и его поверхность почти плоская. Со временем радиус кривизны уменьшается, пузырёк становится все более выпуклым и при $r_{\text{м}} = r_0$ избыточное давление внутри пузырька достигает максимального значения $P_{\text{вн max}}$. Это давление соответствует внешнему давлению в капилляре.

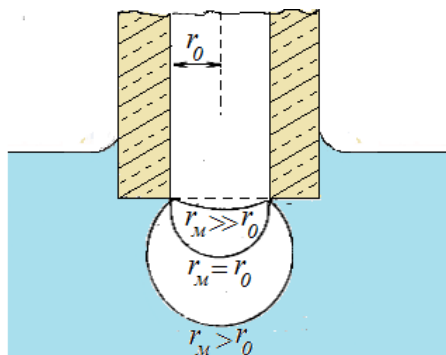


Рис. 6. Изменение радиуса кривизны пузырька воздуха при увеличении внешнего давления

На любой участок поверхности пузырька воздуха действует давление со стороны окружающей жидкости и сила Лапласа, определяющая избыточное давление над искривлённой поверхностью.

Если пузырек мал и конец капилляра находится у плоской поверхности жидкости, то давлением со стороны жидкости можно пренебречь, и в момент отрыва пузырька внешнее давление определяется силой Лапласа. Тогда

$$P_{\text{вн}} = \frac{2\sigma}{r_0}, \quad (18),$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения исследуемой жидкости; r_0 – внутренний радиус капилляра.

Уравнение 18 позволяет проводить расчёт поверхностного натяжения исследуемой жидкости.

Следует отметить, что измерение поверхностного натяжения различных биологических жидкостей имеет важное диагностическое значение в клинике, так как значение коэффициента поверхностного натяжения биологических жидкостей является константой и изменяется только при развитии патологических процессов в организме.

Например, метод измерения поверхностного натяжения сыворотки крови является универсальным методом оценки общего уровня эндогенных детергентов (свободных жирных кислот, лизофосфатидов и др.) и может быть использован в качестве одного из критериев оценки тяжести таких состояний как эндогенная интоксикация, диабетический кетоацидоз, анафилактический шок, рак и др.

Диагностическое значение имеет также оценка поверхностного натяжения мочи. Появление в моче желчных пигментов приводит к резкому снижению поверхностного натяжения мочи с 70 до 56 мН/м, что свидетельствует о наличии желчнокаменной болезни.

Из многочисленных методов измерения поверхностного натяжения при биохимических, физиологических и клинических исследованиях чаще всего используют стагмометрический метод и метод максимального давления (метод Ребиндера).

2. ПУТИ СНИЖЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ. КЛАССИФИКАЦИЯ СОРБЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ

Движущей силой любых процессов, протекающих на межфазной границе, является стремление системы уменьшить энергию. Как было показано, *избыточная поверхностная энергия* дисперсных систем равна произведению поверхностного натяжения на площадь поверхности соприкосновения фаз (см. уравнение 3).

Из этого уравнения следует, что *снижение избыточной поверхностной энергии может происходить двумя путями: как за счёт уменьшения площади поверхности раздела фаз, так и за счёт уменьшения поверхностного натяжения.*

Уменьшение площади соприкосновения фаз осуществляется за счёт:

– **изменения формы** (это возможно только для веществ в жидком агрегатном состоянии: в отсутствие сил тяготения или при равномерном

распределении сил все жидкости принимают сферическую форму, имеющую минимальную площадь поверхности);

– **укрупнения частиц** в результате агрегации частиц (коагуляция твёрдых частиц и коалесценция жидких капель).

Уменьшение поверхностного натяжения происходит в результате процесса **адсорбции**, являющегося частным случаем **сорбции**.

Сорбция (от лат. *sorbeo* – поглощаю) – гетерофазный процесс поглощения твёрдым телом или жидкостью различных веществ из окружающей среды. Поглощаемое вещество, находящееся в среде, называют **сорбтивом**, поглощающее твёрдое тело или жидкость – **сорбентом**, а поглощённое вещество – **сорбатом**.

Сорбция представляет собой сложный физико-химический массообменный процесс, который включает более простые процессы: адсорбция, абсорбция, капиллярная конденсация, а также смачивание.

По характеру поглощения сорбтива сорбционные явления делятся на два типа: адсорбцию и абсорбцию.

Абсорбция – самопроизвольное объёмное поглощение, при котором сорбируемые вещества в результате диффузии распределяются по всему объёму сорбента.

Примером абсорбции может служить растворение газов в жидкости или поглощение водорода палладием или платиной.

Адсорбция – это процесс самопроизвольного перераспределения вещества между поверхностным слоем и объёмом фазы, приводящее к изменению концентрации сорбата на поверхности раздела фаз и поверхностного натяжения.

Тип адсорбции определяется природой взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом. Различают **физическую адсорбцию и химическую адсорбцию (хемосорбцию)**.

Физическая адсорбция на твёрдых телах – обратимый процесс. Процесс, обратный адсорбции, называется **десорбцией**. Адсорбированные частицы не остаются неподвижными: они удерживаются на поверхности сотые и тысячные доли секунды и, десорбируясь в неизменном виде, замещаются на новые частицы. При равенстве скоростей адсорбции и десорбции устанавливается динамическое **адсорбционное равновесие** между свободными и адсорбированными частицами.

При **физической адсорбции** молекулы сохраняют свою индивидуальность, и повышение концентрации сорбата на поверхности раздела фаз происходит за счёт действия сил Ван-дер-Ваальса или образования водородных связей. Энергетические эффекты, которыми сопровождается фи-

зическая адсорбция, различны: энергия взаимодействия за счёт сил Ван-дер-Ваальса составляет от 0,8 до 8,16 кДж/моль, а за счёт водородных связей – от 8 до 80 кДж/моль (для сравнения: в случае образования ковалентных связей энергия взаимодействия варьирует в интервале от 240 до 850 кДж/моль).

Силы Ван-дер-Вáальса, как известно, включают три вида взаимодействия:

- ориентационное;
- индукционное;
- дисперсионное.

Ориентационное взаимодействие обусловлено наличием у молекул постоянного дипольного момента², зависит от полярности молекул и появляется в результате электростатического притяжения противоположно заряженных концов диполей. Полярные молекулы, в которых центры тяжести положительных и отрицательных зарядов не совпадают (например, HCl, H₂O, NH₃ и др.) вследствие электростатического притяжения ориентируются таким образом, чтобы рядом находились концы с противоположными зарядами (рис. 7).

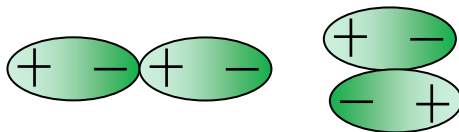


Рис. 7. Схема ориентационного взаимодействия диполей

Индукционное взаимодействие более слабое, чем ориентационное, и обусловлено наличием у молекул наведенного дипольного момента: в поле постоянного диполя происходит смещение электронной плотности в нейтральном атоме или молекуле, и возникают частичные заряды, значения которых зависят от поляризуемости (деформируемости) соответствующей частицы, усиливающейся с увеличением размеров атомов и молекул, а также количества электронов в них (рис. 8).

² Дипольный момент – векторная величина, характеризующая асимметрию распределения положительных и отрицательных зарядов в электрически нейтральной системе. Электрический дипольный момент по модулю равен произведению заряда полюса электрического диполя на расстояние между зарядами и направлен от отрицательного заряда к положительному.

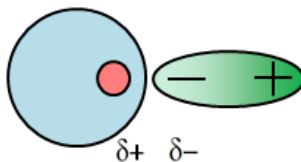


Рис. 8. Схема индукционного взаимодействия постоянного диполя и наведенного диполя, образовавшегося из нейтральной частицы под действием электрического поля постоянного диполя

Дисперсионное взаимодействие обусловлено мгновенными флуктуациями³ электронной плотности в атомах и молекулах, приводящими к возникновению частичных зарядов, так как электроны, которые находятся в постоянном движении, мгновенно могут оказаться сосредоточенными с одной стороны молекулы, и распределение зарядов станет несимметричным (рис. 9). Это вызывает перераспределение зарядов в соседних молекулах, и между ними устанавливаются кратковременные связи. Значения возникающих частичных зарядов так же, как и в случае поляризации частиц в поле постоянного диполя, зависят от поляризуемости (деформируемости) соответствующей частицы.

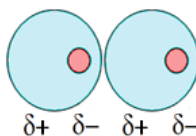


Рис. 9. Дисперсионное взаимодействие двух случайных диполей, образовавшихся в результате флуктуации электронной плотности

Наряду с силами притяжения между молекулами возникают и силы отталкивания (рис. 10), которые действуют на ещё более близких расстояниях, чем силы притяжения. Таким образом, на сравнительно далёких расстояниях преобладают силы притяжения, пропорциональные $1/r^6$, а на малых – силы отталкивания, пропорциональные $1/r^{12}$, где r – расстояние между взаимодействующими частицами. На определенном расстоянии эти силы должны быть равны, и это состояние отвечает минимуму энергии.

³ *Флуктуация* (от лат. *fluctuatio* – колебание) – случайные отклонения физических величин от их средних значений.

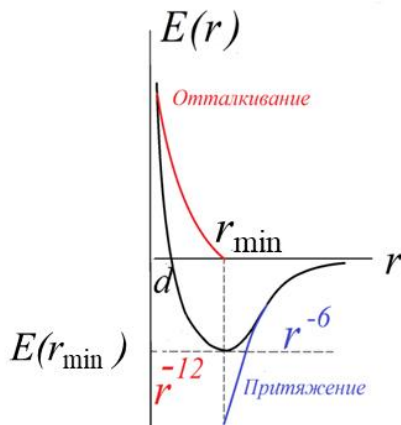


Рис. 10. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия двух частиц от расстояния между ними

Суммарное выражение для описания сил межмолекулярного взаимодействия можно представить, например, с помощью **уравнения Леннарда – Джонса**:

$$E(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \quad (19),$$

где A и B – положительные постоянные, являющиеся характеристиками данного вещества; r – расстояние между центрами частиц.

Водородная связь, в отличие от сил Ван-дер-Ваальса, является специфической, т.е. локальной, так как обусловлена нековалентным взаимодействием атома водорода групп $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ (доноры протонов) с электроотрицательными атомами O , N , F , реже S и Cl , имеющими неподеленную электронную пару (акцепторы протонов). Различают внутримолекулярную (донор и акцептор протонов находятся в одной молекуле) и межмолекулярную (донор и акцептор протонов находятся в разных молекулах) водородные связи. Водородная связь обеспечивает адсорбцию полярных молекул (H_2O , CO_2 , NH_3 и др.) на поверхности адсорбентов с гидроксильными группами или кислородом (типа стекол, силикагелей и цеолитов).

В случае **хемосорбции** поглощение вещества сопровождается химическим взаимодействием между адсорбентом и адсорбатом. Типичным примером хемосорбции является образование оксидной пленки на поверхности металлов, например, алюминия.

Другим примером является хемосорбция кислорода на поверхности угля, при которой могут образовываться не только поверхностные оксиды, но функциональные группы различной природы.

Хемосорбированные вещества удалить с поверхности сорбента значительно труднее, чем при физической адсорбции, так как при десорбции поверхность покидают не исходные, а образовавшиеся вещества. Например, при термической десорбции кислорода с угля вместо кислорода выделяется смесь оксидов углерода (CO и CO₂).

Подробное сравнение физической адсорбции и хемосорбции приведено в таблице 3.

Таблица 3

Сравнение физической адсорбции и хемосорбции

Адсорбция	
Химическая (хемосорбция)	Физическая
<i>Специфичность</i>	
Избирательна	Слабоспецифична
<i>Тепловой эффект</i>	
100-400 кДж/моль,	10-30 кДж/моль,
<i>Адсорбционные силы</i>	
Ковалентные связи, ионные взаимодействия	Силы Ван-дер-Ваальса, водородные связи
Определяющий фактор – энергетический	Определяющий фактор – удельная площадь поверхности
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 $A \downarrow$

Во многих случаях физическая адсорбция и химическая адсорбция протекают одновременно, но одна из них является преобладающей. Примером промежуточных вариантов, сочетающих черты физической адсорбции и хемосорбции является взаимодействие кислорода с поверхностью металлов и водорода с поверхностью никеля: при низких температурах они адсорбируются по законам физической адсорбции, но при повышении температуры начинает протекать хемосорбция.

Адсорбция газов сопровождается таким явлением как **капиллярная конденсация**, представляющая собой переход поглощаемого газа в жидкое состояние в узких порах адсорбента, в капиллярах и микротрещинах

пористых тел или в промежутках между тесно сближенными твёрдыми частицами (см. Капиллярные явления).

3. АДГЕЗИЯ И КОГЕЗИЯ. СМАЧИВАНИЕ И ФЛОТАЦИЯ

Среди явлений, происходящих на границе раздела трёх фаз, большое значение имеют часто встречающиеся явления смачивания и растекания. Капля жидкости, находясь на поверхности другой несмешивающейся с ней жидкости или на поверхности твёрдого тела, может растекаться в тонкую плёнку или оставаться на поверхности в виде линзы. Условия растекания или нерастекания могут быть определены энергетическими соотношениями в системе, то есть значениями поверхностной энергии на межфазных границах и их соотношением, и обусловлены протеканием процессов адгезии и когезии.

3.1. Адгезия и когезия

Адгезия (от лат. *adhaesio* – прилипание) – межфазное взаимодействие на границе раздела поверхностей разнородных конденсированных фаз (твёрдых и/или жидких тел), приведённых в контакт. Как правило, вещества контактирующих фаз отличаются плотностью. Более плотную из участвующих в адгезионном контакте фаз называют *субстратом*, менее плотную – *адгезивом*. Различают адгезию между двумя жидкостями или твёрдыми телами, а также между твёрдыми телами и жидкостью.

Взаимодействие адгезива и субстрата включает две стадии:

- 1) транспортировка молекул адгезива к поверхности субстрата и возникновение адгезионного взаимодействия между молекулами и функциональными группами молекул адгезива и субстрата;
- 2) взаимодействие адгезива и субстрата за счёт сил различной природы.

Различают несколько **механизмов адгезии**:

– **механическая адгезия** осуществляется за счёт затекания в поры и трещины поверхности твёрдого тела жидкого адгезива и последующего его затвердевания;

– **молекулярная (адсорбционная) адгезия** протекает благодаря силам Ван-дер-Ваальса и водородным связям. В этом случае применимо эмпирическое правило: чем ближе полярности адгезива и субстрата, тем более прочный контакт возникает между ними;

– **диффузная (диффузионная) адгезия** происходит в результате проникновения компонентов одного материала в поверхность другого с образованием слоя, в котором содержатся вещества обеих фаз.

Адгезия может также включать химическое взаимодействие адгезива и субстрата.

Следует отметить, что ни один из описанных выше механизмов в отдельности не даёт полного объяснения механизмов межфазного взаимодействия. Как правило, адгезия протекает по смешанному типу.

Адгезия зависит от следующих факторов:

– величины площади фактического контакта, существенно отличающейся от геометрической площади контакта;

– состояния поверхности контакта: морфологии или рельефа поверхности субстрата, наличия плёнок различных поверхностных оксидов или адсорбированного слоя молекул веществ различной природы;

– смачиваемости субстрата адгезивом, а также вязкости адгезива, которые определяют растекание.

Так как адгезия является результатом самопроизвольного стремления системы к уменьшению поверхностной энергии, то её можно охарактеризовать удельной работой, необходимой для разделения системы на две фазы, имеющие площадь соприкосновения 1 см^2 . При разделении фаз образуются две поверхности каждой фазы, граничащие с воздухом (рис. 11).

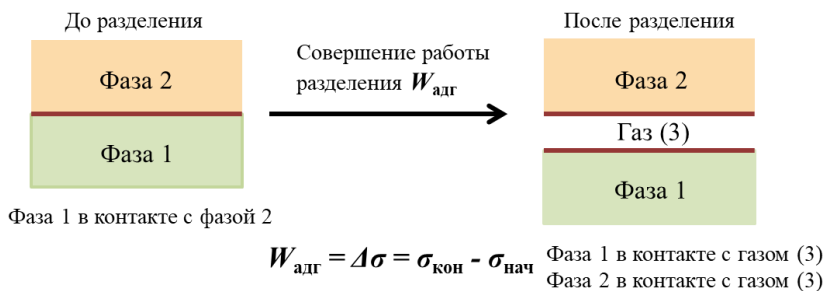


Рис. 11. Схема, иллюстрирующая работу адгезии

Для поверхности раздела двух фаз работа адгезии (W_a) выразится следующим соотношением (**уравнение Дюпре**):

$$W_a = \sigma_{13} + \sigma_{23} - \sigma_{12} \quad (20),$$

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

Таким образом, уравнение Дюпре отражает закон сохранения энергии при адгезии: *работа адгезии равна сумме значений поверхностных энергий новых образовавшихся поверхностей раздела фаз за вычетом исходной межфазной поверхностной энергии.*

Уравнение Дюпре для расчётов адгезии на границе твёрдое тело/жидкость обычно не используется, так как определение поверхностной энергии на границе твёрдая поверхность/газ и твёрдая поверхность/жидкость связано с большими трудностями, однако уравнение 20 может применяться для расчёта адгезии двух жидкостей.

В биологии клеточная адгезия – соединение клеток между собой, приводящее к формированию определённых правильных типов гистологических структур, специфичных для данных типов клеток. Специфичность клеточной адгезии определяется наличием на поверхности клеток белков клеточной адгезии – интегринов, кадгеринов, селектинов и Ig-подобных белков. В качестве примера можно привести адгезию тромбоцитов на базальной мембране и на коллагеновых волокнах повреждённой сосудистой стенки. На рис. 12 показаны этапы образования тромба.

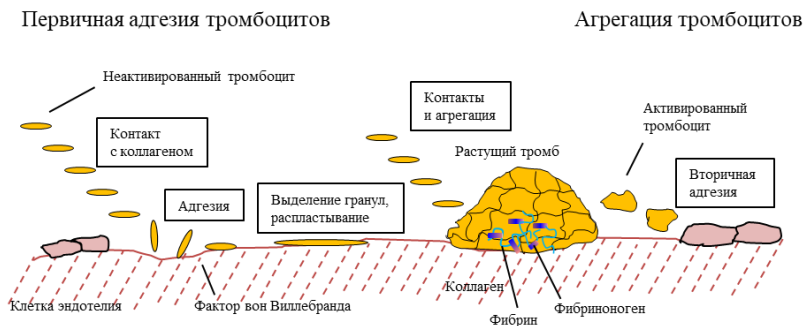


Рис. 12. Основные этапы образования тромба

В микробиологии изучают адгезию пробиотиков к кишечному эпителию и присутствия их в составе биопленки в покрывающем поверхность эпителия слое слизи, что обеспечивает их взаимодействие с иммунной системой кишечника.

Адгезия очень важна в **стоматологии**. Применение всевозможных клеев, адгезивных цементах, пломб основано на явлении механической адгезии. Например, удержание золотой коронки обеспечивается механи-

ческим связыванием цементирующего агента с неровностями внутренней поверхности коронки, которая специально делается неровной.

Молекулярный тип адгезии, например, присущ водным стоматологическим цементам на основе полиакриловой кислоты, молекулы которой содержат функциональные группы, способные образовывать химическое соединение с твёрдыми тканями зуба, прежде всего, с кальцием гидроксипатита ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$).

Когезия (от лат. *cohaesus* – «связанный», «сцеплённый») – явление сцепления молекул в объёме однородного тела, то есть когезия отражает межмолекулярное взаимодействие внутри гомогенной фазы. Когезию могут характеризовать такие параметры вещества, отражающие межмолекулярное взаимодействие веществ в разных фазовых состояниях, как энергия кристаллической решётки, энергия межмолекулярных водородных связей, энергия парообразования, температура кипения и др.

Очевидно, что работа **когезии** тем больше, чем выше полярность вещества, и уменьшается с ростом температуры. Когезия равна работе разделения однофазной системы на две фазы. Например, можно рассмотреть разделение столба жидкости с поперечным сечением в 1 см^2 , на два столба (рис. 13).

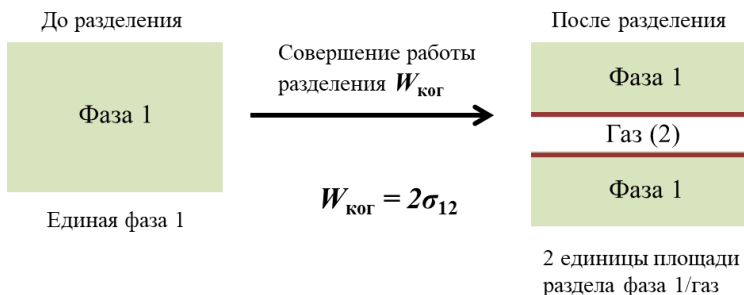


Рис. 13. Схема, иллюстрирующая работу когезии

Используя уравнение Дюпре для работы когезии, получим:

$$W_{\text{ког}} = \sigma_{\text{ж/г}} + \sigma_{\text{ж/г}} - \sigma_{\text{ж/ж}} \quad (21).$$

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

$$W_{\text{ког}} = 2\sigma_{\text{ж/г}} \quad (22).$$

3.2. Смачивание и флотация

Под общим названием явлений **смачивания** понимают явления, происходящие на общей границе раздела трёх соприкасающихся фаз, причём одна из них – твёрдое тело (минеральная поверхность), а две другие – жидкость и газ (например, вода – воздух) или несмешивающиеся жидкости.

На рис. 14 показано состояние капли жидкости на поверхности твёрдого тела в условиях равновесия с точки зрения действующих на неё сил.

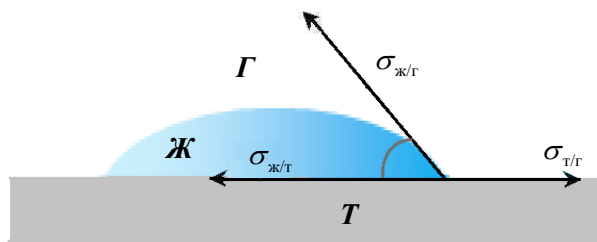


Рис. 14. Силы, действующие на каплю жидкости на поверхности твёрдого тела в состоянии равновесия

Линейная граница, по которой поверхность раздела т/ж соприкасается с поверхностью раздела т/г, называется **периметром смачивания**.

На единицу длины периметра смачивания действуют три силы:

- первая сила растягивает каплю по поверхности. Это результат стремления поверхностной энергии твёрдого тела уменьшить своё значение. Эта сила равна поверхностному натяжению твёрдого тела на границе с воздухом ($\sigma_{т/г}$);

- вторая сила стремится сжать каплю. Этой силе соответствует поверхностная энергия на границе твёрдого тела с жидкостью ($\sigma_{т/ж}$), то есть поверхностная энергия уменьшается за счёт снижения площади поверхности;

- третья сила направлена по касательной к сферической поверхности капли, ей соответствует поверхностная энергия на границе капли жидкости с воздухом ($\sigma_{ж/г}$).

На рис. 15 приведены три характерных случая поперечных разрезов капель различных жидкостей (ж), помещённых на поверхность твёрдого тела (т) в атмосфере газа (г).

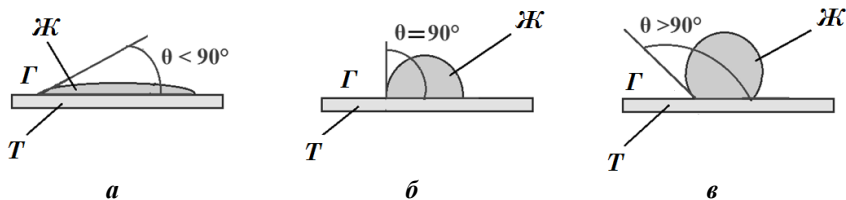


Рис. 15. Краевые углы смачивания: а – смачивание ($\theta < 90^\circ$), б – переходный случай ($\theta = 90^\circ$), в – несмачивание ($\theta > 90^\circ$)

Угол θ , образованный касательными к межфазным поверхностям, ограничивающим смачиваемую жидкость, имеющий вершину на линии раздела трёх фаз и отсчитываемый всегда в сторону жидкости, называется **краевым углом** или **углом смачивания** и рассчитывается по **закону Юнга**:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{Т/Г} - \sigma_{Ж/Г}}{\sigma_{Т/Ж}}. \quad (23)$$

Тогда:

– если $\sigma_{Т/Г} > \sigma_{Ж/Г}$, то $\cos \theta > 0$ и $\theta < 90^\circ$ (краевой угол смачивания острый) – наблюдается смачивание. Чем меньше угол θ и больше $\cos \theta$, тем лучше смачивание;

– если $\sigma_{Т/Г} = \sigma_{Ж/Г} = \sigma_{Т/Ж}$, то $\cos \theta = 1$ и $\theta = 0^\circ$ – наблюдается полное смачивание (растекание) – капля растекается в тонкую плёнку;

– если $\sigma_{Т/Г} = \sigma_{Ж/Г}$, то $\cos \theta = 0$ и $\theta = 90^\circ$ – наблюдается состояние пограничное между смачиваемостью и несмачиваемостью;

– если $\sigma_{Т/Г} < \sigma_{Ж/Г}$, то $\cos \theta < 0$ и $\theta > 90^\circ$ (краевой угол смачивания тупой) – наблюдается несмачивание.

Краевой угол смачивания используют для количественной характеристики смачиваемости твёрдых тел жидкостями. *По типу избирательного смачивания все твёрдые тела делят на три группы:*

– гидрофильные (олеофобные) материалы – лучше смачиваются водой, чем неполярными углеводородами: кварц, силикаты, карбонаты, оксиды и гидроксиды металлов, минералы (краевой угол меньше 90° со стороны воды);

– гидрофобные (олеофильные) материалы – лучше смачиваются неполярными жидкостями, чем водой: графит, уголь, сера, парафин, тефлон;

— поверхности твёрдых тел переходного типа имеют краевой угол, приблизительно равный 90° .

Таким образом, согласно приближённому правилу, *лучше смачивает поверхность та жидкость, которая ближе по полярности к смачиваемому веществу.*

Как уже отмечалось (см. «Адгезия и когезия»), одним из факторов, влияющих на способность адгезива вступать в близкий контакт с субстратом, является смачиваемость субстрата адгезивом. Хорошая смачиваемость (способность адгезива растекаться по всей поверхности субстрата) является идеальным условием для адгезии, так как позволяет задействовать все возможности механизма адгезии, что очень важно, например в стоматологии.

Явления смачивания важны также для продвижения крови по капиллярам, осуществления дыхания и других биологических процессов.

С другой стороны, несмачиваемость придаёт поверхности водоотталкивающие свойства. В живой природе широко используются водоотталкивающие свойства жиров. Например, кожа животных, в том числе человека, листья, плоды, стволы растений (защита от неконтролируемого испарения воды), перья птиц (особенно, водоплавающих) смазываются жиром (восками), чтобы отталкивать лишнюю влагу.

Явление смачивания играет существенную роль при флотации. **Флотация** (фр. *flottation*, от *flotter* – плавать) представляет собой процесс концентрирования и разделения диспергированных частиц веществ, основанный на их способности к смачиваемости и разности значений энергии контактирующих фаз.

Флотация является одним из главных методов обогащения полезных ископаемых, применяется также для очистки воды от органических веществ и твёрдых взвесей, разделения смесей и др.

Различают три основных вида флотации: плёночную, масляную и пенную.

При плёночной флотации разделение минералов происходит на плоской поверхности раздела фаз «вода – воздух». Несмачиваемые частицы остаются на поверхности и выделяются во флотационный продукт, смачиваемые частицы переходят в водную фазу.

Масляная флотация заключается в избирательном смачивании частиц минерала диспергированным в воде жидким маслом. Образующиеся при этом агрегаты частиц, заключенные в масляные оболочки, всплывают на поверхность.

Наибольшее значение имеет пенная флотация. При пенной флотации жидкость, содержащую взвешенные частицы, насыщают пузырьками газа, обычно воздуха. Флотирующиеся (гидрофобные) частицы закрепляются на пузырьках и выносятся ими на поверхность жидкости, образуя слой минерализованной пены. Гидрофильные частицы остаются в объёме жидкости.

Прилипание взвешенных частиц к пузырьку газа происходит при столкновении пузырька с частицами или возникновении пузырька в растворе. Прилипание возможно только тогда, когда наблюдается несмачиваемость или плохое смачивание частицы жидкостью. Как отмечалось выше, степень смачиваемости водой твёрдых или газовых частиц характеризуется значением краевого угла смачивания Θ . Чем больше угол Θ , тем более гидрофобна поверхность твёрдых частиц и больше вероятность прилипания и прочность удержания на её поверхности воздушных пузырьков (рис. 16). Частицы, обладающие малой смачиваемостью, легко флотируются. Именно поэтому газовые пузырьки уносят вместе с собой только гидрофобные частицы, а гидрофильные частицы остаются в растворе.

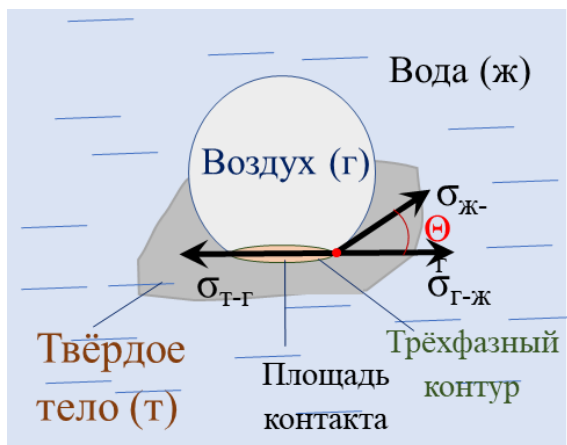


Рис. 16. Схема взаимодействия твёрдой поверхности с газовым пузырьком: Θ – краевой угол смачивания, $\sigma_{т/г}$, $\sigma_{т/ж}$ и $\sigma_{ж/г}$ – поверхностное натяжение на границах раздела фаз соответственно твёрдой и газообразной, твёрдой и жидкой, жидкой и газообразной фаз

4. АДСОРБЦИЯ НА РАЗНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ РАЗДЕЛА ФАЗ

4.1. Адсорбция на поверхности твёрдого тела на границе с флюидными фазами

Количественной характеристикой процесса адсорбции на твёрдых поверхностях является удельная адсорбция⁴ (A , моль/г), обычно рассчитываемая как количество молей поглощённого вещества на единицу массы адсорбента:

$$A = \frac{n}{m} \quad (24),$$

где n – количество молей поглощённого вещества, а m – единица массы адсорбента. Но адсорбцию можно выразить и в виде количества молей адсорбата на единицу площади поверхности адсорбента.

4.1.1. Классификация адсорбентов

Адсорбенты можно классифицировать по разным признакам.

1. По происхождению:

– природные, получаемые из природных материалов (глина, древесина, бокситы);

– синтетические (пенопласт, полипропилен, резиновая крошка, формальдегидная и фенолформальдегидная смолы, лавсан, поролон, ватин и другие материалы). Они используются в виде гранул, крошки, порошка, полотна.

2. По химической природе:

– углеродные – различные модификации углерода (активированные угли: карболен, карболом, сажа, полукоксы, углеродные волокна и ткани);

– минеральные (силикагели, алюмогели – активированный оксид алюминия, цеолиты – природные и синтетические, полевого шпат, глины);

– полимерные (ионообменные смолы, производные поливинилпирролидона (энтеродез, энтеросорб) производные полиметилсилоксана (энтеросгель), целлюлоза и её производные (полиуретан, полифепан, резиновая крошка);

⁴ **Адсорбция** представляет собой избыточное количество молей вещества на единицу площади поверхности (или в единице массы) адсорбента по сравнению с количеством его молей в мысленной системе.

3. По физико-химическим свойствам:

– полярные/гидрофильные (содержат полярные поверхностные группы: $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ и т.д. Примеры: бумага, силикагель, оксид алюминия, аэрогель и т.п.);

– неполярные/гидрофобные (сажа, активированный уголь и т.п.).

4. По рельефу поверхности адсорбента:

• пористые имеют систему пор (каналов), представляющих собой полости в твёрдом теле, как правило, соединённые между собой и имеющие различную форму и размеры. Пористые адсорбенты дополнительно классифицируются по структуре и по размеру пор:

– *макропористые* – в них преобладают макропоры с диаметрами 100-200 нм. Примерами могут служить технический углерод, асбест, древесина;

– *мезопористые* – в них преобладают мезопоры с диаметрами 2-100 нм – бетониты, алюмосиликаты и т.п.;

– *микропористые* – в них преобладают микропоры с диаметром < 5 нм – активированный уголь, бемитный гидроксид алюминия $((\text{AlO})\text{OH}$ – метегидроксид алюминия);

• непористые, которые в свою очередь делятся на:

– *грубодисперсные* (оксиды, соли);

– *высокодисперсные* (графитированная сажа, белая сажа, аэросил).

Классификация процессов адсорбции на неподвижной поверхности

При адсорбции на твёрдой поверхности следует различать:

– молекулярную адсорбцию из газовой фазы, а также из растворов неэлектролитов или слабых электролитов;

– ионную адсорбцию на кристаллах и ионообменных смолах.

4.1.2. Молекулярная адсорбция из газовой фазы

Адсорбция **газов и паров** адсорбтива на твёрдых адсорбентах происходит вследствие взаимодействия молекул газа с поверхностью адсорбента в результате действия физических сил (Ван-дер-Ваальса) или химических взаимодействий за счёт образования водородных связей.

Рассмотрим, как влияют различные факторы на процесс адсорбции газов на твёрдой поверхности, а именно:

– *удельная площадь поверхности твёрдого адсорбента ($S_{\text{уд}}$)*⁵;

⁵ Удельная площадь поверхности адсорбента – площадь единицы массы адсорбента ($\text{м}^2/\text{кг}$ или $\text{м}^2/\text{г}$):

- природа адсорбента и адсорбтива;
- температура;
- давление и другие факторы.

Влияние площади поверхности связано со свободной поверхностной энергией. Значение удельной площади поверхности определяет количество вещества, адсорбируемого единицей массы адсорбента. Чем больше площадь поверхности, тем больше свободная поверхностная энергия, тем лучше адсорбция.

Удельная площадь твёрдой поверхности адсорбента увеличивается при увеличении степени дисперсности⁶: чем меньше линейные размеры частиц, на которые раздроблен адсорбент, тем больше дисперсность. При дроблении вещества определённой массы происходит увеличение суммарной площади поверхности при неизменной массе.

В таблице 4 в качестве примера приведены данные, иллюстрирующие изменение суммарной площади кубиков при уменьшении длины ребра. Простой расчёт показывает, что при уменьшении линейных размеров при неизменной массе происходит увеличение суммарной площади и, следовательно, удельной площади поверхности.

Действительно, площадь поверхности кубика некоторой массы m с длиной ребра 1 см (10^{-2} м) равна $6 \cdot 10^{-4}$ м², а если этот кубик разделить на тысячу таковых с длиной ребра 1 мм, то при той же суммарной массе суммарная площадь увеличится, так как составит уже $6 \cdot 10^{-3}$ м².

Таблица 4

**Увеличение суммарной площади поверхности
при дроблении частиц кубической формы**

Длина ребра, м	Количество кубиков	Суммарная площадь, м ²
10^{-2}	1	$6 \cdot 10^{-4}$
10^{-3}	10^3	$6 \cdot 10^{-3}$
10^{-4}	10^6	$6 \cdot 10^{-2}$
10^{-5}	10^9	$6 \cdot 10^{-1}$
10^{-6}	10^{12}	$6 \cdot 10^0$
10^{-7}	10^{15}	$6 \cdot 10^1$
10^{-8}	10^{18}	$6 \cdot 10^2$
10^{-9}	10^{21}	$6 \cdot 10^3$

⁶ Дисперсность (от лат. *dispersus* – рассеянный, рассыпанный) – характеристика размеров частиц в дисперсных системах, обратно пропорциональная линейным размерам частиц, например, их среднему диаметру ($D=1/a$).

Следует иметь в виду, что процесс адсорбции происходит на реальной границе соприкосновения фаз, площадь которой намного превосходит геометрическую. Адсорбция на адсорбентах с аморфной структурой (активированный уголь) происходит на всевозможных выступах, впадинах и в капиллярах, а при адсорбции на адсорбентах кристаллической природы (оксиды алюминия, кремния) – на ребрах, углах и трещинах кристаллов.

Влияние природы адсорбента и адсорбтива в процессе сорбции связано с зависимостью сорбционной активности адсорбента от сродства адсорбтива к поверхности адсорбента.

На неполярных адсорбентах лучше адсорбируются неполярные вещества, на полярных – полярные. Это определяет природу межмолекулярных взаимодействий между веществом и адсорбентом: например, при адсорбции на гидрофобном угле основными являются дисперсионные силы, на полярных – силикагеле или оксиде алюминия – взаимодействие идёт за счёт образования водородных связей, а также других типов полярных взаимодействий.

Существенное влияние температуры, давления на адсорбцию связано с обратимостью данного процесса.

Влияние **температуры** на физическую адсорбцию можно описать с помощью принципа Ле Шателье, который применим к любым равновесным обратимым процессам. Согласно этому принципу, если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать внешнее воздействие (изменить температуру, давление, концентрацию), то система будет стремиться компенсировать внешнее воздействие. Поскольку адсорбция сопровождается выделением теплоты, то с повышением температуры активность адсорбента снижается, и, наоборот, при снижении температуры процесс адсорбции улучшается. Следовательно, для интенсификации процесса адсорбции желательно постоянное охлаждение слоя адсорбента или предварительное охлаждение подаваемого газа.

Влияние **давления** на адсорбцию газов на твёрдой поверхности: с увеличением давления облегчается доступ молекул газа в поры адсорбента. Адсорбцию проводят при давлении 4-6 атм (390-590 кПа). Таким образом, повышая давление, можно сделать процесс адсорбции более эффективным. Понижение давления, в свою очередь, действует наоборот.

Термодинамическое описание процесса адсорбции газов на твёрдых поверхностях

Первой теорией, позволяющей описать зависимость *адсорбции* A_i от концентрации адсорбтива с при постоянной температуре, стала **теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра**. Данная теория была разработа-

на для процесса адсорбции газов на поверхности твёрдого тела, однако она справедлива и для молекулярной адсорбции из растворов.

Основные положения мономолекулярной адсорбции И. Ленгмюра (1916) можно сформулировать следующим образом:

- адсорбция происходит на активных центрах, в качестве которых могут выступать неоднородности поверхности, ребра, углы кристаллов, дефекты поверхности и т.п. – места ненасыщенности силового поля;

- поверхность адсорбента эквипотенциальна, то есть адсорбционные центры энергетически равноценны;

- каждый адсорбционный центр взаимодействует только с одной молекулой адсорбата, следовательно, на поверхности адсорбента образуется только мономолекулярный слой молекул адсорбата, то есть существует адсорбционное насыщение;

- адсорбированные молекулы не взаимодействуют между собой;

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

Исходя из этих положений, выводится *уравнение изотермы адсорбции* – зависимости *адсорбции* A_i от парциального давления газа p при постоянной температуре. Пусть на единице поверхности имеется $v_{\max}$ адсорбционных центров, часть из которых (v), уже занята адсорбированными молекулами. Скорость адсорбции прямо пропорциональна давлению газа и количеству свободных адсорбционных центров:

$$v_{\text{адс}} = k_1 p (v_{\max} - v) \quad (25),$$

где k_1 – константа скорости адсорбции.

Скорость десорбции определяется количеством занятых адсорбционных центров:

$$v_{\text{дес}} = k_2 v \quad (26),$$

где k_2 – константа скорости десорбции.

В момент адсорбционного равновесия скорости адсорбции и десорбции равны:

$$k_1 p (v_{\max} - v) = k_2 v \quad (27),$$

откуда получаем:

$$k_1 p v_{\max} = k_1 p v + k_2 v = v (k_1 p + k_2) \quad (28).$$

Поделив левую и правую часть уравнения на k_2 и введя обозначение для константы адсорбционного равновесия $K = k_1 / k_2$, получим:

$$Kp v_{\max} = v(Kp + 1) \quad (29).$$

Решая это уравнение относительно V , деля полученное выражение на число Авогадро и переходя к величине адсорбции, получаем **уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра**:

$$A = A_{\infty} \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (30),$$

где A – адсорбция – избыточное количество молей адсорбированного вещества на единице поверхности по сравнению с количеством его молей в мысленной фазе; A_{∞} – предельная мономолекулярная адсорбция, p – давление паров адсорбтива.

На графике изотермы адсорбции в координатах $A - p$ (рис. 17) четко видны три участка:

0a – это прямая линия, выходящая из начала координат. Это область малых давлений, которой соответствует малое заполнение поверхности. Действительно, при малых концентрациях, когда $p \rightarrow 0$ и $(1 + Kp) \approx 1$, уравнение 30 принимает вид

$$A = A_{\infty} K \cdot p \quad (31),$$

то есть, величина адсорбции прямо пропорциональна давлению (или концентрации) адсорбтива.

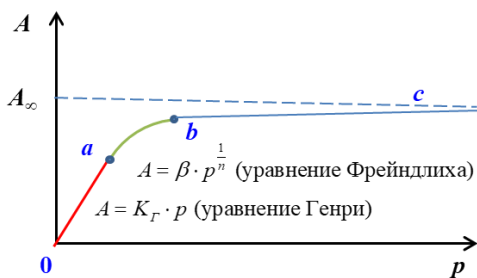


Рис. 17. Изотерма адсорбции Ленгмюра: в координатах $A - p$

Таким образом, значение величины адсорбции при малых давлениях прямо пропорционально его давлению в газовой фазе, то есть на этом участке выполняется закон Генри о распределении веществ между фазами:

$$A = K_{\Gamma} \cdot p \quad (32),$$

где K_{Γ} – константа Генри; p – давление паров адсорбтива.

bc – прямая, асимптотически приближающаяся к линии, параллельной оси абсцисс, свидетельствует о том, что адсорбция достигла своего предельного значения (сформировался мономолекулярный слой). Из уравнения 30 видно, что если $K \cdot p \gg 1$, то $(1 + K \cdot p) \approx K \cdot p$. Тогда $A = A_\infty$ (произошло насыщение).

ab – соответствует криволинейной части изотермы адсорбции и может быть приближенно описан с помощью *эмпирического уравнения Фрэйндлиха*:

$$A = \beta \cdot p^{\frac{1}{n}} \quad (33),$$

где n и β – эмпирические величины: $1/n$ обычно имеет значение от 1 до 0,3;

β – индивидуальная константа адсорбтива, которая по своему физическому смыслу представляет значение адсорбции при давлении адсорбтива, равном единице (при $p=1$, $A=\beta$), и изменяется в достаточно широких пределах.

Параметры уравнения Ленгмюра имеют чётко определённый физический смысл. Для нахождения параметров A_∞ и K используют линейную форму уравнения Ленгмюра:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_\infty} + \frac{1}{A_\infty \cdot K} \cdot \frac{1}{p} \quad (34).$$

Таким образом, построив зависимость в координатах $1/A-1/p$ (рис. 18), можно получить значение $1/A_\infty$, которому отвечает отрезок, отсекаемый на оси ординат, и тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс, равный $1/(A_\infty K)$.

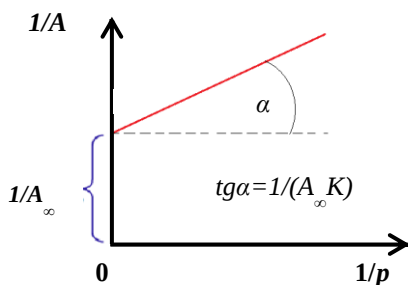


Рис. 18. Линеаризированная форма изотермы адсорбции Ленгмюра

Зная величину A_∞ , используя представления о плотнейшей упаковке молекул в монослое при предельной адсорбции, можно вычислить площадь, приходящуюся на одну молекулу вещества в насыщенном мономолекулярном слое, то есть, поперечное сечение молекулы. Для этого нужно разделить площадь на количество молекул. Согласно определению величины A , на площади 1 см^2 адсорбируется A молей или $(A \cdot N_A)$ молекул, где N_A – число Авогадро. Следовательно, площадь, занимаемая одной молекулой (S_0) при предельной адсорбции равна:

$$S_0 = \frac{1}{A_\infty \cdot N_A} \quad (35).$$

Также можно рассчитать и толщину мономолекулярного слоя δ (осевую длину ориентированной молекулы). Пусть на участке адсорбента с площадью s при предельном заполнении монослоя адсорбировалось $v_{\max}$ моль вещества. Тогда объём адсорбционного мономолекулярного слоя будет равен:

$$V = \delta s = v_{\max} V_M \quad (36),$$

где V_M – молярный объём адсорбтива. Откуда получаем приближённое значение толщины поверхностного слоя:

$$\delta = \frac{v_{\max}}{s} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (37),$$

$$\delta = A_\infty \cdot \frac{M}{\rho} \quad (38),$$

где M и ρ – молекулярная масса и плотность адсорбированного вещества.

Некоторые положения теории адсорбции Ленгмюра применимы к ферментативной кинетике. Как известно, биохимические процессы в живых системах протекают с участием ферментов (энзимов) – катализаторов, имеющих белковую природу. Ферментативные реакции идут на активном центре фермента. Некоторые ферменты имеют высокую специфичность по отношению к определённым типам субстратов – в этом случае применима теория Э. Фишера (теория «ключ-замок»), согласно которой активный центр фермента комплементарен конфигурации субстрата (рис. 19).

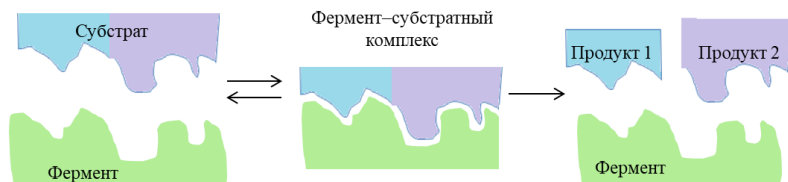
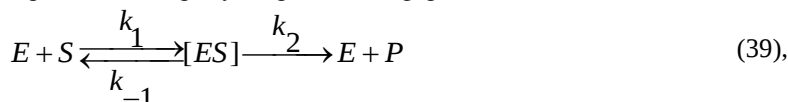


Рис. 19. Механизм специфичности ферментов в соответствии с теорией Э.Фишера (1890)

Другие ферменты обладают достаточно широкой специфичностью в отношении субстрата. Это объясняется теорией индуцированной приспособляемости Д. Кошланда (теория «рука-перчатка»), согласно которой при взаимодействии фермента (E) и субстрата (S), происходит изменение конформаций и фермента, и субстрата, каждый из которых «подстраивается» под структуру другого (рис.20).

Для любой ферментативной реакции промежуточной стадией является образование фермент-субстратного комплекса $[ES]$, затем распадающегося с образованием продукта реакции и фермента:



где k_1 , k_{-1} и k_2 – константы скоростей реакций отдельных стадий. В этой последовательной цепи превращений лимитирующей (наиболее медленной) стадией является процесс распада фермент-субстратного комплекса на продукты реакции и фермент ($k_1 > k_2$).



Рис. 20. Схема ферментативного процесса в соответствии с теорией Д. Кошланда (1958)

Математически зависимость скорости ферментативной реакции выражается уравнением Михаэлиса – Ментен, которое аналогично уравнению Ленгмюра:

$$v = v_{\max} \frac{C_S}{K_M + C_S} \quad (40),$$

где C_S – концентрация субстрата; $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ – константа Михаэлиса,

численно равная концентрации субстрата, при которой скорость ферментативной реакции достигает половины максимального значения; v – значение скорости при различных концентрациях субстрата; $v_{\max}$ – максимальная скорость процесса при полном насыщении фермента субстратом.

Анализ уравнения Михаэлиса – Ментен показывает, что при низкой концентрации субстрата скорость ферментативной реакции зависит от концентрации субстрата в первой степени, так как в этом случае скорость реакции пропорциональна количеству занятых активных центров фермента. При высокой концентрации субстрата, происходит насыщение активных центров фермента молекулами субстрата, и скорость ферментативной реакции становится постоянной и не зависит от концентрации субстрата.

Графическая зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата при постоянной концентрации фермента представлена на рис. 21. Как видно из этого рисунка, скорость ферментативной реакции при низкой концентрации субстрата линейно зависит от концентрации субстрата, но затем выходит на постоянное значение.

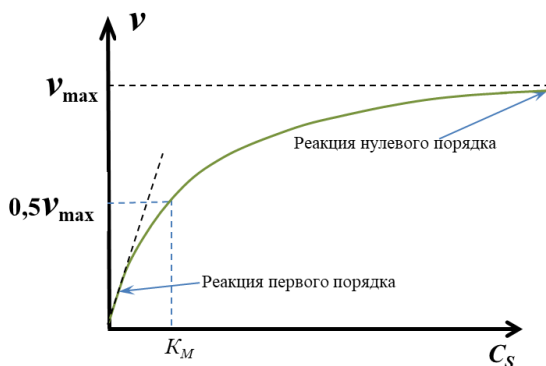


Рис. 21. Зависимости скорости ферментативной реакции (v) от концентрации субстрата (C_S) при постоянной концентрации фермента

Для определения значений K_M и $v_{\max}$ строят график зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата в двойных обратных координатах (*метод линеаризации Лайнуивера – Бёрка*).

Несмотря на значительные успехи теории Ленгмюра, оказалось, что для многих случаев адсорбции характерными являются S-образные изотермы без выхода на «насыщение».

Уравнение Ленгмюра можно использовать только в случаях образования мономолекулярного слоя адсорбтива, что соблюдается при хемосорбции и адсорбции из растворов (газовых смесей) при небольших концентрациях (давлениях). Представления, развитые Ленгмюром, в значительной степени идеализируют и упрощают действительную картину адсорбции. Во многих случаях мономолекулярный слой не полностью компенсирует избыточную поверхностную энергию адсорбента, и влияние поверхностных сил может распространяться на второй, третий и дальнейшие адсорбционные слои, кроме того, возможно взаимодействие адсорбированных молекул между собой. Теорию S-образных изотерм (рис. 22) разработали Брунауэр, Эммет и Теллер (сокращенно *теория БЭТ*).

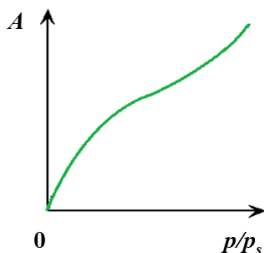


Рис. 22. Изотерма адсорбции в соответствии с теорией БЭТ

При выводе основного уравнения теории БЭТ используются следующие положения:

- на поверхности адсорбента имеется определенное количество равноценных адсорбционных центров, способных к удержанию молекул адсорбтива;
- молекулы первого адсорбционного слоя могут являться центрами для адсорбции и образования второго адсорбционного слоя и т. д., то есть адсорбция является полимолекулярной;
- взаимодействием соседних адсорбированных молекул в первом и последующих слоях пренебрегают;
- теплота адсорбции в первом слое отражает специфику взаимодействия молекул адсорбата с адсорбентом и отличается от теплоты адсорбции последующих слоев, которая равна теплоте конденсации жидкого адсорбата;

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

Основное уравнение теории БЭТ имеет вид:

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot C \cdot p / p_s}{(1 - p / p_s) \cdot (1 + (C - 1) \cdot p / p_s)} \quad (41),$$

где p_s – давление насыщенного пара/конденсации; C – константа, равная отношению констант равновесия образования первого и последующих молекулярных слоев, её можно также представить, как величину, определяемую теплотой чистой адсорбции, то есть разностью теплоты образования первого слоя и теплоты конденсации адсорбата:

$$C = \frac{K_{адс}}{K_{конд}} = \exp\left(\frac{\Delta H_{адс} - \Delta H_{конд}}{RT}\right) \quad (42).$$

На практике уравнение 41 часто используют в линеаризованном виде:

$$\frac{p / p_s}{A(1 - p / p_s)} = \frac{1}{A_{\infty} C} + \frac{C - 1}{A_{\infty} C} \cdot p / p_s \quad (43).$$

График зависимости $\frac{p / p_s}{A(1 - p / p_s)}$ от p/p_s линеен, что позволяет определить параметры A_{∞} и C .

Из других теорий адсорбции достаточно широкое применение нашла **теория Поляни**. Рассмотрим основные положения теории Поляни:

– на поверхности адсорбента нет активных центров, адсорбционные силы действуют вблизи поверхности, создавая возле неё со стороны газовой фазы непрерывное силовое поле, то есть поверхность энергетически однородна;

– адсорбционные силы создают вблизи поверхности адсорбента так называемый адсорбционный объём (рис. 23), постепенно заполняющийся в процессе адсорбции молекулами адсорбата;

– по мере удаления от поверхности адсорбента адсорбционные силы ослабевают и на некотором расстоянии от поверхности становятся равными нулю;

– взаимодействие молекулы адсорбата с поверхностью адсорбента не зависит от количества молекул адсорбата в адсорбционном объёме (возможна полимолекулярная адсорбция);

– интенсивность адсорбционных сил не зависит от температуры, поэтому от температуры не зависит и адсорбционный объём;

– адсорбат на поверхности адсорбента (в адсорбционном объёме) находится в жидком состоянии.



Рис. 23. Схема адсорбционного объёма по представлениям полимолекулярной теории адсорбции Поляни. ε_0 , ε_1 , ε_2 , ε_3 – эквипотенциальные поверхности (поверхности с одинаковым адсорбционным потенциалом)

За меру интенсивности адсорбционного взаимодействия принят адсорбционный потенциал – работа переноса 1 моль газа с поверхности жидкого адсорбата (давление p_s) в равновесную газовую фазу (давление p):

$$\varepsilon = RT \ln(p_s / p) \quad (44).$$

Этот потенциал характеризует работу против адсорбционных сил. Очевидно, что чем дальше находится эквипотенциальная поверхность от поверхности адсорбента, тем меньше адсорбционный потенциал: $\varepsilon_0 > \varepsilon_1 > \varepsilon_2 > \varepsilon_3$.

По теории Поляни адсорбция носит чисто физический характер. Однако ряд экспериментальных данных показывает, что в зависимости от условий, например, температуры, трудно провести различие между химической и физической адсорбцией (явление так называемой активированной адсорбции, когда температурная зависимость адсорбции имеет минимум и максимум), что указывает на то, что при рассмотрении адсорбции необходимо учитывать как физические, так и химические причины.

4.1.3. Молекулярная адсорбция из растворов неэлектролитов

Следует отметить, что при молекулярной адсорбции из растворов на поверхности твёрдой фазы одновременно с адсорбцией молекул растворённых веществ происходит процесс поглощения молекул растворителя, который конкурирует с молекулами растворённого вещества за центры адсорбции. На степень адсорбции влияет природа адсорбента, адсорбата

и растворителя. Рассмотрим факторы, влияющие на адсорбцию из растворов более подробно.

Влияние природы поглощаемого вещества и растворителя определяется несколькими правилами:

- 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 Шйлова**).

Чем хуже данный растворитель смачивает поверхность, тем лучше будет происходить адсорбция растворённого вещества. Таким образом, если необходимо адсорбировать растворённое вещество, то его природа должна сильно отличаться от природы растворителя.

Другая особенность состоит в том, что эффективность адсорбента в конкретных условиях определяется, как и в случае с адсорбцией газов, его полярностью. **Правило уравнивания полярностей фаз**, сформулированное П.А. Рёбиндером, звучит следующим образом:

На поверхности раздела фаз прежде всего адсорбируются те вещества, при адсорбции которых происходит уравнивание полярностей соприкасающихся фаз, то есть, по полярности это вещество должно занимать промежуточное положение между адсорбентом и растворителем.

В связи с этим эффективнее всего адсорбируются вещества дифильного строения, то есть такие, в которых одновременно присутствуют гидрофильный (полярный) и гидрофобный (неполярный) фрагменты. Полярной частью дифильная молекула ориентируется в сторону полярной фазы, а неполярной – в сторону неполярной (неполярную часть дифильных молекул изображают прямой или извилистой линией, а полярную – кружком) (рис. 24.) Причём чем больше разность полярности фаз, тем лучше такое вещество будет адсорбироваться.

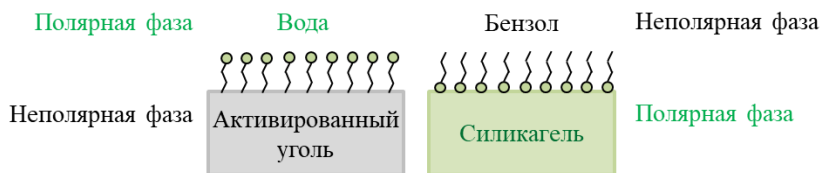


Рис. 24. Ориентация дифильных молекул на границе фаз

Из рис. 24 видно, что с помощью адсорбции дифильных веществ можно изменить природу твёрдой поверхности адсорбента: гидрофильную поверхность сделать гидрофобной, а гидрофобную – гидрофильной

Определяя количество поглощаемого адсорбентом вещества как функцию от его равновесной концентрации при постоянной температуре, можно судить о характере сорбционного процесса (рис. 25: 1 – зависимость x/m от c (равновесной концентрации адсорбтива в растворе) представляет собой изотерму адсорбции на твёрдой поверхности из раствора неэлектролита).

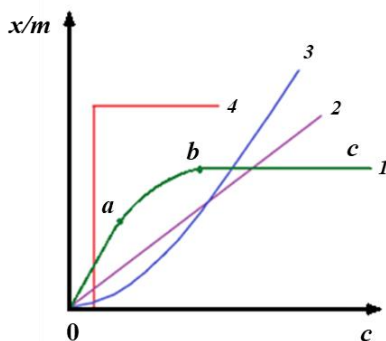


Рис. 25. Изотермы сорбции различного типа для зависимостей количества поглощаемого вещества (x) на единицу массы (m) адсорбента от концентрации вещества в растворе (c) после установления равновесия

На участке $0a$ выполняется закон Генри, участок bc соответствует предельной мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, для участка ab применимо эмпирическое уравнение Фрейндлиха; 2 – данная прямая соответствует абсорбции (распределению растворённого вещества в объёме твёрдой фазы). При абсорбции количество поглощаемого вещества пропорционально концентрации; 3 – кривая зависимости поглощаемого вещества от равновесной концентрации приобретает такой вид в случае, если растворённое вещество образует ассоциаты; 4 – кривая описывает зависимость x/m от c в случае образования химического соединения между растворённым веществом и твёрдым телом (процесс хемосорбции).

4.1.4. Адсорбция из растворов электролитов

Сильные электролиты в водных растворах находятся в виде ионов, поэтому их адсорбцию из растворов называют ионной.

Ионная адсорбция – это взаимодействие ионов растворенного вещества с твёрдой поверхностью адсорбента. Ионы адсорбируются только на полярных адсорбентах и практически не адсорбируются на неполярных адсорбентах.

Адсорбция ионов происходит по двум основным механизмам:

- 1) избирательная адсорбция на кристаллах;
- 2) ионообменная адсорбция.

Кроме этих механизмов очень редко происходит эквивалентная адсорбция, при которой на твёрдой поверхности адсорбируются и катионы, и анионы, причём в эквивалентных количествах.

Избирательная адсорбция ионов из растворов

Избирательная адсорбция ионов определяется адсорбцией катионов или анионов и подчиняется *правилам избирательной адсорбции, сформулированным Паннетом, Фаянсом и Ганом.*

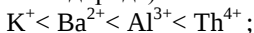
Первое правило. На твёрдой поверхности адсорбента в первую очередь будут сорбироваться те ионы, которые могут достраивать кристаллическую решётку адсорбента.

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

Согласно правилам Паннета – Фаянса – Гана для осуществления избирательной адсорбции, адсорбент должен быть малорастворимым соединением, иметь кристаллическое строение, а раствор должен содержать избыток именно тех ионов, из которых состоит кристаллическая решётка адсорбента.

На способность ионов к адсорбции значительно влияет их природа, а именно, радиус иона, степень его гидратации и заряд:

– многозарядные ионы, особенно катионы, адсорбируются лучше однозарядных (исключение катион водорода)



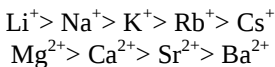
– при одинаковом заряде адсорбционная способность на твёрдой поверхности больше у тех ионов, радиус которых в гидратированном виде меньше;

– в соответствии со степенью гидратации все ионы располагаются в лиотропные ряды, которые для водных систем выглядят следующим образом:

Лиотропный ряд неорганических однозарядных анионов:



Лиотропные ряды катионов металлов:



В пределах группы ионов с одинаковым зарядом гидратация увеличивается с уменьшением ионного радиуса. *В лиотропном ряду с уменьшением степени гидратации, способность ионов к адсорбции увеличивается.* Лиотропные ряды показывают способность ионов вытеснять друг друга из адсорбционного слоя.

Ионообменная адсорбция

Ионообменная адсорбция происходит на специальных адсорбентах, которые называются **ионитами** (ионообменниками). Иониты представляют собой водонерастворимые (часто полимерные) вещества, в структуре которых содержатся ковалентно связанные с нерастворимой матрицей функциональные группы (потенциалопределяющие), способные к диссоциации. При их диссоциации трёхмерный каркас ионита приобретает заряд, а подвижные ионы противоположного знака компенсируют этот заряд.

Таким образом, *ионообменная адсорбция* – это процесс обмена подвижных ионов на ионы того же знака из раствора. При этом твёрдая фаза адсорбента поглощает из раствора катионы или анионы, а вместо них отдаёт в раствор эквивалентное количество других ионов того же знака, поэтому ионообменная адсорбция может быть описана стехиометрическими уравнениями.

Благодаря обратимости ионообменной адсорбции (рис. 26), для ионообменного процесса соблюдается принцип Ле Шателье, поэтому катиониты и иониты можно использовать многократно. Для этого использованные катиониты выдерживают в растворе кислоты, переводя их в H^+ -форму, а аниониты – в растворе щёлочи, переводя в OH^- -форму.

Иониты классифицируют по различным признакам:

- 1) по происхождению: природные и синтетические;
- 2) по составу: неорганические и органические;
- 3) по типу ионогенных групп: катиониты, аниониты (табл. 5), а также амфолиты (в зависимости от условий, способные к обмену как катионами, так и анионами);
- 4) по степени ионизации ионогенных групп: сильно- и слабокислотные катиониты и сильно- и слабоосновные аниониты. *Сильнокислотные катиониты* содержат остатки серной, фосфорной и др. сильных кислот; *слабокислотные* – карбоксильные, сульфгидрильные и др. группы, которые слабо диссоциируют. Ионогенными группами *сильноосновных анионитов* обычно являются четвертичные аммонийные основания, а *слабоосновных* – аминогруппы и остатки других органических оснований.

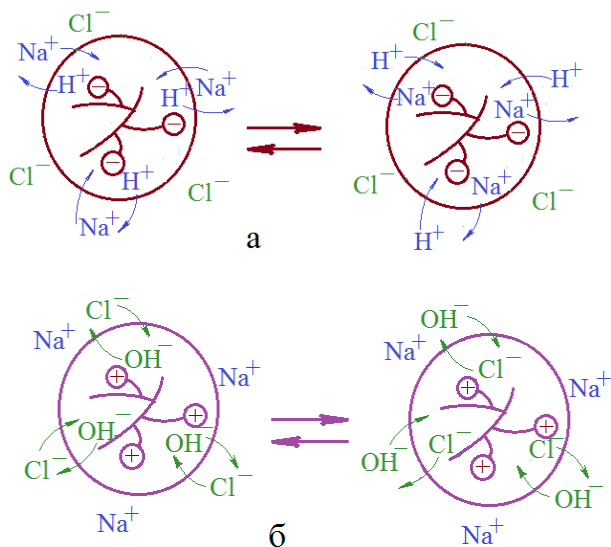


Рис. 26. Пример ионного обмена: а) катионит в H^+ -форме обменивает катионы водорода на ионы натрия из окружающего раствора, содержащего хлорид натрия; обратный процесс – возврат катионита в исходное состояние в растворе соляной кислоты; б) анионит в OH^- -форме обменивает гидроксид-ионы на хлорид-ионы из окружающего раствора, содержащего хлорид натрия, обратный процесс – возврат анионита в исходное состояние в растворе гидроксида натрия

Таблица 5

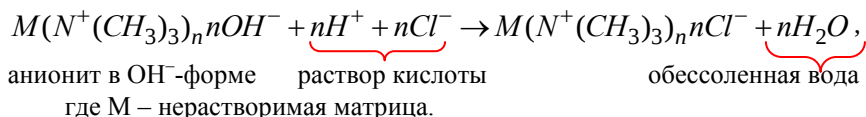
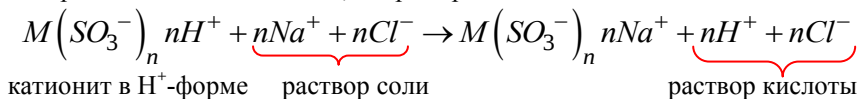
Сравнение катионитов и анионитов полимерной природы

Параметр	Катионит	Анионит
Природа ионита	Кислотные иониты, представляющие собой твёрдые (часто полимерные) кислоты (M^+H^+) или их соли (M^+K^+)	Основные иониты, представляющие собой твёрдые основания (M^+OH^-) или их соли (M^+A^-)
Заряд полимерной матрицы	Отрицательный	Положительный
Природа ионов, свободно перемещающихся по всему объёму ионита	Катионы	Анионы
Какими ионами обменивается с внешней средой	Катионами	Анионами

Одной из главных характеристик ионитов является их обменная ёмкость, то есть количество молей ионов, которые связывает 1 г сухого ионита из раствора в равновесных условиях.

Иониты имеют большой спектр применений: их используют в качестве катализаторов некоторых реакций, для очистки сточных вод, в ионообменной хроматографии – для выделения и очистки ионных соединений, в частности, аминокислот. В медицинской практике иониты используют для консервирования крови, определения кислотности желудочного сока, в качестве сорбентов при отравлениях ионами тяжелых металлов (Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} и т.д.). Катиониты назначают в качестве антацидных средств при ацидозах для предупреждения и лечения отеков, связанных с декомпенсацией сердечной деятельности. С помощью ионообменников изготавливают детское питание – ионитное молоко.

Ещё одно очень важное применение ионитов – получение обессоленной (деминерализованной, деионизованной) воды, лишённой низкомолекулярных катионов и анионов. Для получения обессоленной воды нужно последовательно попустить воду через катионит в H^+ -форме, а затем через анионит в OH^- -форме, или наоборот. При этом протекают соответствующие реакции ионного обмена, например:



Деионизованная вода, лишённая не только положительных и отрицательных ионов, но и подвергнутая глубокой очистке абсолютно от всех примесей, в том числе незаряженных частиц любой степени дисперсности: твёрдых веществ, жидкостей и газов, органических и биологических загрязнений, обладает уникальными свойствами.

Высокая химическая и биологическая активность деионизированной воды обеспечивает ей широкое применение в косметологии и медицине, так как она является чистейшим и экологически безопасным растворителем.

4.2. Адсорбция на границе жидкости с флюидными фазами

Рассмотрим следующие межфазные границы: между жидкостью и газом (ж/г), например, граница жидкий раствор/воздух, а также между двумя несмешивающимися жидкостями (ж/ж).

В растворах свободная поверхностная энергия может понижаться за счёт уменьшения площади поверхности раздела контактирующих фаз, а также за счёт уменьшения поверхностного натяжения. Процесс адсорбции на подвижных границах раздела фаз описывается с помощью **уравнения Гиббса**:

$$A = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \quad (45),$$

где A – это избыток количества молей адсорбированного вещества в объёме поверхностного слоя с площадью $s = 1 \text{ м}^2$ по сравнению с количеством его молей в таком же объёме, находящимся внутри раствора, c – концентрация этого вещества в объёме раствора, σ – поверхностное натяжение, T – абсолютная температура, R – универсальная газовая постоянная.

Анализ уравнения Гиббса (45) показывает, что *адсорбция положительна, если растворенное вещество снижает поверхностное натяжение*, то есть $A > 0$, при $d\sigma/dc < 0$, и *адсорбция растворенного вещества отрицательна, если вещество повышает поверхностное натяжение*, то есть $A < 0$ при $d\sigma/dc > 0$.

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

$$g = - \frac{\Delta\sigma}{\Delta C} \quad \text{или} \quad g = - \frac{d\sigma}{dC} \quad (46).$$

Так как поверхностная активность зависит от концентрации растворённого вещества, то для сравнения поведения различных ПАВ определяют предельное значение производной в области бесконечно разбавленных растворов (когда $c \rightarrow 0$). По знаку изменения поверхностного натяжения водные растворы можно разделить на три группы:

К 1-й группе относятся растворы **поверхностно-инактивных веществ** (ПИВ), незначительно увеличивающих поверхностное натяжение растворителя ($\Delta\sigma > 0$, $g < 0$). Это водные растворы многих неорганических веществ (щелочей, некоторых кислот и солей), являющихся низкомолекулярными электролитами.

Ко 2-й группе относятся растворы **поверхностно-активных веществ** (ПАВ), уменьшающих поверхностное натяжение растворителя ($\Delta\sigma < 0$, $g > 0$). Это водные растворы органических веществ – высших жирных кислот и их солей (мыл), спиртов и т.п., молекулы которых *дифильны, то есть содержат гидрофобный углеводородный радикал и полярную (гидрофильную) группу*: $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{CN}$, $-\text{SCN}$, $-\text{CHO}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$ и др. (см. рис. 24; рис. 30, 31).

В 3-ю группу входят растворы **поверхностно-неактивных веществ** (ПНВ), являющихся поверхностно-индифферентными веществами, которые не влияют на поверхностное натяжение растворителя. К ним относятся хорошо растворимые в воде вещества, такие, как глицерин, моно- и дисахариды и другие низкомолекулярные углеводы.

Влияние различных групп веществ на поверхностное натяжение растворителя показано на рис. 27. Из рисунка видно, что малые концентрации ПАВ вызывают сильное уменьшение поверхностного натяжения раствора по сравнению с чистым растворителем, но при высоких концентрациях ПАВ поверхностное натяжение раствора, достигнув минимума, становится постоянным и не зависит от концентрации ПАВ, так как в этом случае молекулы ПАВ занимают всю поверхность полностью.

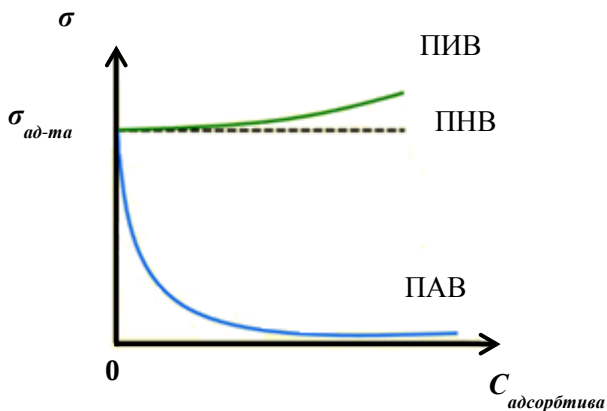


Рис. 27. Изотермы зависимости поверхностного натяжения растворов от концентрации различных групп веществ (пунктирной линией обозначено значение поверхностного натяжения растворителя)

Зависимость поверхностного натяжения растворов ПИВ имеет обратный характер: при низкой концентрации этих веществ в растворе увеличение поверхностного натяжения происходит в незначительной степе-

ни, что связано с отрицательной адсорбцией этих веществ, так как поверхностный слой обеднён ионами ПИВ по сравнению с объёмом раствора. Это происходит вследствие того, что ионы в водных растворах, находящиеся в объёме раствора значительно сильнее гидратированы по сравнению с ионами вблизи поверхности раздела фаз, поэтому последние под влиянием ион-дипольного взаимодействия уходят вглубь раствора, где они покрываются гидратной оболочкой.

Отрицательная и положительная адсорбция различных веществ в крови и протоплазме клеток имеет большое значение для обмена веществ в живых организмах. Поверхностное натяжение биологических жидкостей значительно ниже, чем воды, поэтому гидрофобные вещества, например, кислоты жирного ряда, стероиды и другие накапливаются у стенок сосудов, клеточных мембран, что облегчает их проникновение сквозь эти мембраны.

Поверхностная активность ПАВ зависит главным образом от длины и строения углеводородного радикала и возрастает с увеличением его длины. Для низших членов гомологических рядов ПАВ (жирных кислот, спиртов, аминов и т.п.) выполняется **правило Дюкло-Траубе**: *удлинение углеводородной цепи в молекуле ПАВ на одну метиленовую группу $-\text{CH}_2-$ при одинаковой молярной концентрации ПАВ увеличивает поверхностную активность при адсорбции из полярного растворителя на неполярной поверхности в 3-3,5 раза*. На рис. 28 показаны изотермы поверхностного натяжения первых членов гомологического ряда одноосновных *n*-алкановых карбоновых кислот, характер изменения которых наглядно иллюстрирует правило Дюкло – Траубе.

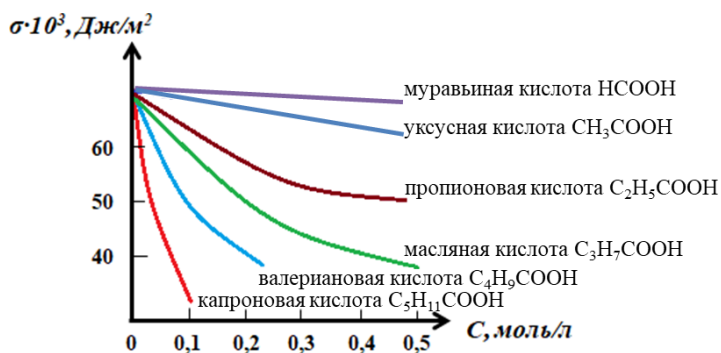


Рис. 28. Изотермы поверхностного натяжения некоторых *n*-алкановых карбоновых кислот

Следует отметить, что для всех членов гомологического ряда адсорбционные кривые стремятся к одному и тому же пределу A_{∞} , называемому предельной адсорбцией, или ёмкостью монослоя (рис. 29).

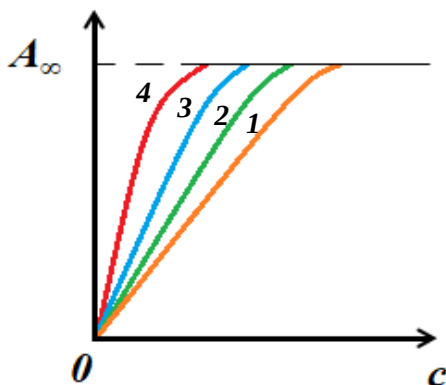


Рис. 29. Кривые адсорбции для гомологического ряда карбоновых кислот: 1 – пропионовая (пропановая) кислота (C_2H_5COOH); 2 – масляная (н-бутановая) кислота (C_3H_7COOH); 3 – валериановая (н-пентановая) кислота (C_4H_9COOH); 4 – капроновая (н-гексановая) кислота ($C_5H_{11}COOH$)

Предельная адсорбция A_{∞} равна максимально возможному количеству адсорбированного вещества на единице площади поверхности. Постоянство A_{∞} в пределах гомологического ряда ПАВ означает постоянство площади, занимаемой молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое. Так как длина молекулы меняется при увеличении углеводородного радикала, то наблюдаемое постоянство предельной адсорбции можно объяснить на основе представлений об ориентации молекул в насыщенном поверхностном слое. *Энергетически расположение дифильных молекул в поверхностном слое более выгодно, когда полярная группа погружена в воду (полярную фазу), а углеводородные цепи – в воздух (неполярную фазу).*

При малой концентрации ПАВ и незначительной величине адсорбции молекулы расположены горизонтально, при увеличении концентрации ПАВ усиливается взаимодействие углеводородных цепей между собой, что благоприятствует вертикальной ориентации молекул, приводя к образованию так называемого «частокола Ленгмюра» при максимальной адсорбции (рис. 30).

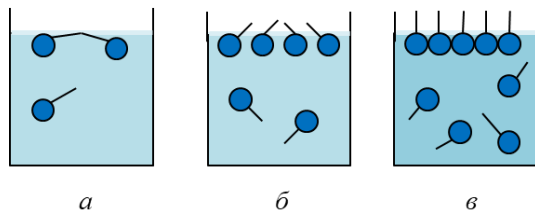


Рис. 30. Схема адсорбции поверхностно-активного вещества на границе водный раствор – воздух: а) низкое значение адсорбции; б) среднее значение адсорбции; в) максимальное значение адсорбции – предельная адсорбция (A_{∞})

4.3. Адсорбция на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей

Явления, которые возникают на границе двух несмешивающихся жидкостей, определяются силами поверхностного натяжения. Жидкости, резко отличающиеся по полярности, например, вода и масло, вода и бензол при смешивании всегда расслаиваются с образованием границы раздела между ними. При введении поверхностно-активного вещества в одну из жидкостей ПАВ адсорбируются на границе раздела фаз и снижают межфазное поверхностное натяжение.

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

Для разбавленных растворов

$$K_{\text{распр}} \approx \frac{C_{\text{м}}}{C_{\text{в}}} \quad (47),$$

где $C_{\text{м}}$ и $C_{\text{в}}$ – концентрации ПАВ, соответственно, в неполярной жидкости и в полярной.

Количественной мерой того, в какой степени вещество является гидрофильным или липофильным, является значение гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ). По методу Девиса, предложенному им в 1957 г., расчёт ГЛБ основан на учёте значений ГЛБ функциональных групп молекулы по следующей формуле:

$$\text{ГЛБ}_{\text{ПАВ}} = 7 + \Sigma(\text{ГЛБ})_{\text{гидроф}} + \Sigma(\text{ГЛБ})_{\text{липоф}} = 7 + \Sigma(\text{ГЛБ})_{\text{гидроф}} - 0.475n \quad (48),$$

где $\Sigma(\text{ГЛБ})_{\text{гидроф}}$ – сумма чисел ГЛБ гидрофильных групп; $\Sigma(\text{ГЛБ})_{\text{липоф}}$ – сумма чисел ГЛБ липофильных групп (табл.6); « $- 0.475$ » – значение ГЛБ, которое приписывается всем липофильным группам, а n – количество этих групп в молекуле.

Таблица 6

**Значения чисел гидрофильно-липофильного баланса
для различных функциональных групп по методу Девиса**

Гидрофильные группы	ГЛБ	Липофильные группы	ГЛБ
$-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$	38,7	$-\text{CH}-$	-0,475
$-\text{COO}^- \text{K}^+$	21,1	$-\text{CH}_2-$	-0,475
$-\text{COO}^- \text{Na}^+$	19,1	$-\text{CH}_3$	-0,475
$\equiv\text{N}$ (третичный амин)	9,4	$=\text{CH}-$	-0,475
Сложный эфир (сорбитановый цикл)	6,8		
Сложный эфир (свободный)	6,8		
$-\text{COOH}$	2,1		
Гидроксил (свободный)	1,9		
$-\text{O}-$	1,3		
Гидроксил (сорбитановый цикл)	0,5		

Вне зависимости от значения $K_{\text{распр}}$ и ГЛБ дифильные молекулы ПАВ своей полярной (гидрофильной) частью всегда ориентируются в полярную жидкость («воду»), а неполярной (гидрофобной) – в неполярную («масло»).

На рис. 31 показано распределение и ориентация молекул ПАВ на границе вода–бензол. В зависимости от длины неполярного углеводородного радикала и вида полярной группы молекулы ПАВ, сохраняя ориентацию, будут находиться в одной из жидкостей: в бензоле или в воде. При небольшом углеводородном радикале, как, например, в молекуле CH_3COOH , молекула втягивается в полярную среду (воду) (рис. 31, а). С увеличением длины радикала (пальмитиновая, стеариновая кислоты) усиливается влияние неполярной группы, и ПАВ будут растворяться в неполярной жидкости (бензоле) (рис. 31, б). Если дифильная молекула обладает одинаковым сродством, как к полярной, так и неполярной среде, то она будет располагаться на границе раздела фаз (рис. 31, в).

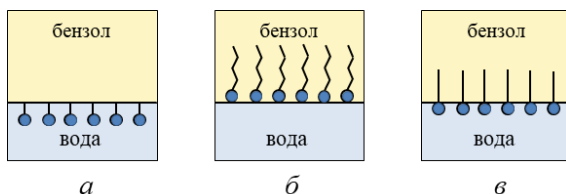


Рис. 31. Ориентация и положение дифильных молекул поверхностно-активного вещества на границе вода–бензол в зависимости от гидрофильно-липофильного баланса

5. ХРОМАТОГРАФИЯ

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

Впервые этот метод был использован русским ученым М.С. Цветом (1903) для разделения сложной смеси растительных пигментов посредством пропускания петролейно-эфирной вытяжки из листьев растений через стеклянную колонку, заполненную карбонатом кальция. В ходе хроматографического анализа возникал ряд окрашенных зон, соответствующих определённым пигментам. Таким образом, данный метод позволил М.С. Цвету разделить и выделить в чистом виде хлорофиллы *a*, *b* и *c*, а также ряд изомеров ксантофилла. В дальнейшем Р. Кун с помощью хроматографии разделил и исследовал пигменты, выделенные из моркови (каротины) и яичных желтков (1931).

В течение XX столетия хроматография активно развивалась, были разработаны и внедрены в лабораторную практику различные хроматографические методы анализа: тонкослойная хроматография (1938); жидкостно-жидкостная (распределительная) хроматография (1941); афинная (биоспецифическая) хроматография (1951); газо-жидкостная хроматография (1952); гель-хроматография (эксклюзионная, 1959); лигандообменная хроматография (1961); сверхкритическая флюидная хроматография (1962) и др. В настоящее время хроматография является одним из наиболее распространенных методов выделения и анализа витаминов, антибиотиков, белков, гормонов, аминокислот и других биологически активных соединений. Помимо разделения смесей веществ, качественного и количественного анализа соединений, хроматографические методы широко используются для очистки и препаративного получения индивидуальных веществ.

Классификация видов хроматографии

Для классификации хроматографических методов выделяют различные систематизирующие признаки. Прежде всего, таким признаком является агрегатное состояние фаз. В начале хроматографического анализа разделяемые вещества вводятся в подвижную фазу (жидкость или газ). Компоненты анализируемой смеси (сорбаты) перемещаются вместе с подвижной фазой через неподвижную (стационарную) фазу.

В зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы хроматографию подразделяют на газовую и жидкостную. В качестве неподвижной

фазы в хроматографии используется или твердый адсорбент, или жидкость, которая нанесена в виде тонкой плёнки на адсорбционно-инертный твердый носитель. Таким образом, в соответствии с типом используемых подвижных и неподвижных фаз методы газовой хроматографии подразделяются на газо-адсорбционный и газо-жидкостный; методы жидкостной хроматографии – на жидкостно-адсорбционную и жидкостно-жидкостную (табл. 7). Системы жидкость-жидкость неустойчивы, требуют длительного уравнивания между фазами, поэтому в настоящее время они практически полностью вытеснены химически привитыми фазами. В этом случае на поверхность носителя наносится тонкий слой вещества с желаемой полярностью или гидрофобностью, связанный с ней ковалентно. Таким образом можно получить стабильные сорбенты с различной селективностью, наиболее часто используемые в биомедицинских исследованиях.

К менее распространенным видам хроматографии относится, сверхкритическая флюидная хроматография, в которой подвижной фазой является вещество, находящееся в сверхкритическом или субкритическом состоянии (флюид).

В зависимости от силы взаимодействия с поверхностью сорбента компоненты разделяемой смеси будут перемещаться вдоль стационарной фазы с разной скоростью.

Таблица 7

Классификация основных хроматографических методов по агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фаз

Тип хроматографии по агрегатному состоянию неподвижной фазы	Тип хроматографии по агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фаз	Особенности
Газовая	Газоадсорбционная	Неподвижная фаза – твердое вещество, подвижная фаза – газ
	Газожидкостная	Неподвижная фаза – жидкость, подвижная фаза – газ
Жидкостная	Жидкостно-адсорбционная	Неподвижная фаза – твердое вещество, подвижная фаза – жидкость
	Жидкостно-жидкостная	Обе фазы – жидкости
Флюидная	Сверхкритическая флюидная	Неподвижная фаза – жидкость или твердое вещество, подвижная фаза – флюид

Природа взаимодействий, определяющих коэффициенты межфазного распределения веществ, может быть различной; от физических (физическая адсорбция) до хемосорбционных (например, координационные взаимодействия металл – лиганд, как в случае лигандообменной хроматографии). Это обуславливает возможность использования хроматографии для селективного разделения широкого круга веществ.

Хроматографические методы классифицируют в соответствии с механизмом разделения (табл. 8). Выделяют и другие классификационные признаки для хроматографических методов: по конфигурации разделяющей системы (планарная, колоночная и т.д.); по относительной полярности подвижной и неподвижной фаз (нормально-фазовая и обращённо-фазовая жидкостная хроматография); по способу перемещения сорбата (вытеснительная, фронтальная, изократическая и градиентная хроматография) и др.

Таблица 8

Классификация некоторых основных хроматографических методов по типу сорбционного процесса

Тип хроматографии	Особенности
Адсорбционная	Вид хроматографии, в которой неподвижной фазой является твёрдый адсорбент; разделение обусловлено различием в молекулярной адсорбции разделяемых веществ на поверхности зёрен адсорбента. Полярные вещества удерживаются сильнее
Распределительная и обращённо-фазовая	Вид хроматографии, в которой разделение веществ осуществляется в результате различия в коэффициентах распределения (взаимодействия) веществ между подвижной и неподвижной фазами. В современном варианте с химически связанными фазами поверхность сорбента более гидрофобна, чем подвижная фаза. Поэтому сильнее удерживаются неполярные вещества
Эксклюзионная	Вид хроматографии, в которой в качестве неподвижной фазы используется пористый сорбент или гель с контролируемым размером пор. Разделение смеси веществ осуществляется за счёт различия в размерах молекул веществ и/или их форме и способности проникать в поры неподвижной фазы

Тип хроматографии	Особенности
Ионообменная	Вид хроматографии, в которой в качестве неподвижной фазы используется катионит или анионит. Разделение смеси веществ осуществляется за счёт обратимого взаимодействия ионизирующихся веществ с ионными группами сорбента
Афинная (биоспецифическая)	Вид хроматографии, в которой разделение смеси биологически активных соединений осуществляется за счёт высокоспецифичных биохимических взаимодействий с комплементарными сорбционными центрами неподвижной фазы. Данный метод широко используется для выделения полипептидов, белков и др. макромолекул биологически активных соединений
Лигандообменная	Вид хроматографии, в которой неподвижная и/или подвижная фаза содержат комплексообразователь и разделение смеси веществ осуществляется за счёт различия в константах комплексообразования веществ и/или коэффициентах распределения комплексов между подвижной и неподвижной фазами

Рассмотрим некоторые особенности жидкостной и газовой хроматографии.

Жидкостная хроматография

К жидкостной хроматографии относят все хроматографические методы, в которых подвижной фазой является жидкость. Жидкостная хроматография позволяет анализировать химические соединения в широком диапазоне молекулярных масс – от 50 до 10^7 у.е. Как было отмечено выше, в соответствии с конфигурацией разделяющей системы выделяют планарную и колоночную хроматографию.

Вид планарной хроматографии, в которой в качестве сорбента используется специальная бумага, называется бумажная хроматография. Впервые подобный подход использовали Р. Консен, А. Гордон и А. Мартин (1944) для разделения смеси аминокислот на полоске бумаги. Однако уже в 50-х годах XX века хроматографию на бумаге стала вытеснять тонкослойная хроматография (ТСХ), являясь более эффективным методом. В методе ТСХ разделение веществ проводится на пластинах (стеклянных, алюминиевых, пластиковых и др.) с нанесенным на них адсорбентом (например, силикагелем). При проведении анализа методом ТСХ движение потока растворителя по тонкослойной пластине в пористой среде

слоя адсорбента вызвано действием капиллярных сил. Скорость движения вещества определяется соотношением времён движения в токе элюента и удерживания за счёт сорбции. При этом каждая молекула вещества участвует в многочисленных актах сорбции и десорбции.

Применяют следующие виды планарной хроматографии: одномерную, двумерную, круговую и электрофоретическую. При этом одномерная и двумерная планарная хроматография может быть проведена восходящим или нисходящим потоком растворителя. Например, при проведении анализа методом одномерной восходящей хроматографии на линию старта, находящейся в нижней части хроматографической пластины, наносятся стандартные вещества и анализируемая смесь веществ (рис. 32). Затем нижний край пластины (ниже линии старта) погружают в растворитель (или чаще в смесь растворителей), который налит на дно герметичного сосуда и является подвижной фазой (элюент). За счёт капиллярных сил жидкость движется вверх по слою сорбента до финиша. Компоненты смеси имеют разное сродство к подвижной и неподвижной фазам, поэтому они переносятся элюентом с разной скоростью, что приводит к их разделению. Разделённые компоненты на полоске бумаги или пластине образуют отдельные зоны или пятна, которые визуализируют в УФ свете или обработкой специфическими реагентами. Основной характеристикой анализируемых веществ в планарной хроматографии является величина R_f – относительная подвижность (уравнение 57):

$$R_f = \frac{x}{y} \quad (57),$$

где x – расстояние от центра пятна на пластине до линии старта; y – расстояние, пройденное растворителем от линии старта до финиша.

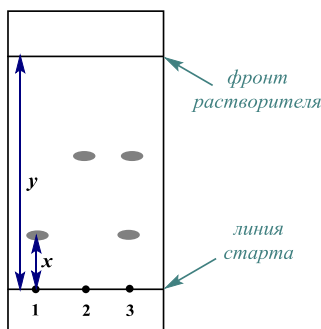


Рис. 32. Схема одномерной восходящей хроматографии: 1 и 2 – стандартные вещества; 3 – анализируемая смесь веществ

Величина R_f определяется природой анализируемого вещества и является его характеристикой, которая зависит, в том числе, от типа сорбента и элюента, используемых при хроматографическом разделении.

В настоящее время тонкослойная хроматография занимает одно из ведущих мест в качественном и полуколичественном анализе сложных природных, фармацевтических, медико-биологических и химических объектов.

Как правило, классическая жидкостная колоночная хроматография при низких давлениях используется для предварительного разделения веществ. Для качественного и количественного анализа смесей веществ в настоящее время наиболее часто применяется высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Метод ВЭЖХ широко используется для анализа аминокислот, белков, углеводов, нуклеиновых кислот, лекарств и других нелетучих веществ.

Первые прототипы приборов для ВЭЖХ анализа были разработаны специально для группы нобелевского лауреата Роберта Вудворта, которая в конце 60-х годов занималась синтезом витамина B_{12} , самого сложного по структуре из витаминов. Почти 100-стадийный синтез требовал тщательной очистки промежуточных соединений. Именно жидкостная хроматография позволяла это делать. Вудворд последовательно соединял колонки для улучшения эффективности. Такой подход требовал создания высокого давления на входе. Это послужило стимулом для разработки насосов способных подавать жидкость при таких давлениях. Оценив перспективность такого подхода, производители стали выпускать серийные приборы, и данный метод стал применяться практически во всех областях химии. А в биохимии и фармацевтике ВЭЖХ является практически основным методом исследований. С помощью ВЭЖХ-анализа осуществляют мониторинг лекарственной терапии, например, антидепрессантами, производными витамина B_{12} , препаратами фолиевой кислоты, антибиотиками с узким терапевтическим диапазоном концентраций. Преимуществом ВЭЖХ является возможность одновременного определения не одного, а серии метаболитов (аминокислот, аминотиолов, (ди)карбоновых кислот, антиконвульсантов, витаминов, ацилкарнитинов) при оценке единичной хроматограммы. Высокая чувствительность, селективность, точность и воспроизводимость ВЭЖХ-анализа гарантируют высокое качество получаемых данных лабораторной диагностики. Некоторые важнейшие лабораторно-диагностические тесты (при ацидемиях, аминоацидемиях, гипергомоцистеинемии, B_{12} -дефиците, лекарственном мониторинге и в др. случаях) являются необходимыми и обязательными средствами современной диагностики.

Принципиальная схема жидкостного хроматографа приведена на рис. 33.

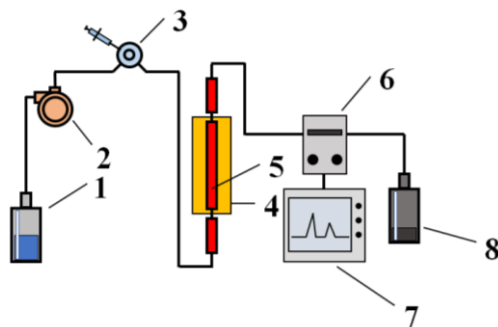


Рис. 33. Схема жидкостного хроматографа. 1 – резервуар с растворителем; 2 – насос с датчиком давления; 3 – ручной или автоматический инжектор (автосемплер) – устройство для ввода пробы; 4 – термостат; 5 – хроматографическая колонка; 6 – детектор; 7 – устройство сбора и обработки данных; 8 – резервуар для отработанного растворителя

Хроматографическая колонка – основная часть хроматографической системы, обычно имеющая геометрию удлинённого цилиндра с жёсткими стенками, изготовленного из металлических, реже стеклянных или полимерных картриджей, заполненных твёрдым адсорбентом. В методе ВЭЖХ используются сорбенты с размером частиц 0,8–10 мкм (чем меньше размер частиц, тем выше эффективность) и высокие давления, обеспечивающие высокие эффективность и скорость хроматографического разделения. Для элюирования подвижной фазы через высокоэффективные колонки применяются насосы с высоким рабочим выходным давлением от 10 до 150 МПа, обеспечивающим подачу постоянного и регулируемого потока растворителя через хроматографическую систему.

В колоночной жидкостной хроматографии, в том числе в препаративной хроматографии, используемой для выделения чистых веществ, в качестве неподвижной фазы наибольшее распространение получили силикагель и в меньшей степени оксид алюминия. В методе ВЭЖХ используют сам силикагель, а также модифицированные сорбенты, получаемые взаимодействием алкилхлорсиланов с силанольными группами на поверхности силикагеля. При модификации поверхности пропилнитрильной, пропиламинной или алкилдиольной группами получают полярные неподвижные фазы для нормально-фазовой хроматографии. Причём в отличие от силикагеля, можно использовать как неполярные, так и полярные по-

движные фазы. Вид распределительной хроматографии, в котором используют сорбенты с привитыми неполярными группами (например, длинноцепочечными алкильными C8 и C18 или фенильными) и полярные элюенты (например, водно-ацетонитрильные или водно-метанольные смеси) называется обращённо-фазовой хроматографией. Именно этот вид хроматографии наиболее часто используется в настоящее время. Типичная хроматограмма разделения витаминов приведена на рис. 34.

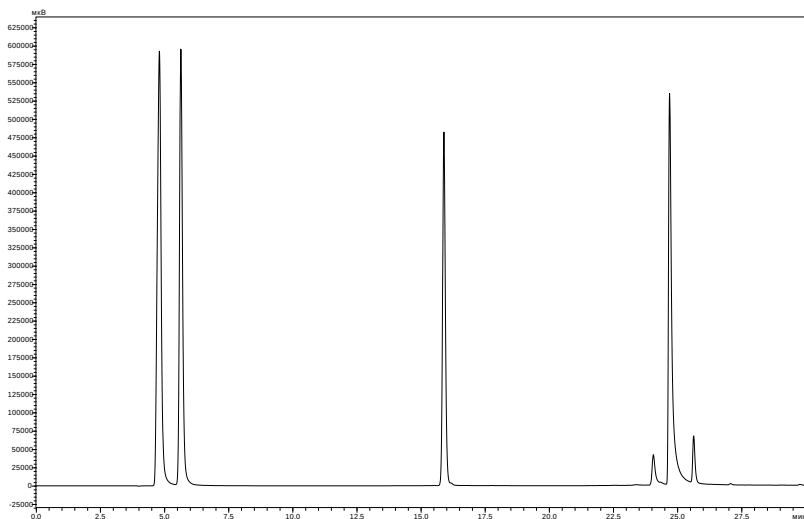


Рис. 34. Разделение витаминов на обращенно-фазовой колонке C18. Слева-направо: никотинамид, никотиновая кислота, рибоксин, рибофлавин

Одной из основных составных частей хроматографической системы является детектор, служащий для преобразования физических или физико-химических параметров разделяемых веществ в электрический сигнал, передаваемый на регистрирующий прибор. В настоящее время обычно это компьютер, который не только собирает и обрабатывает данные, но и управляет всеми блоками хроматографа. Жидкостные хроматографы комплектуются различными типами детекторов (ультрафиолетовым, флуориметрическим, рефрактометрическим, кондуктометрическим, масс-спектрометрическим и др.). Каждый тип детекторов позволяет решать свои задачи по идентификации различных веществ, поэтому, как правило, хроматограф оснащается несколькими детекторами.

В масс-спектрометрических детекторах осуществляется перевод молекул образца в ионизированную форму (используются различные методы ионизации: электронный удар, электроспрей (электрораспыление), химическая ионизация и др.) с последующим разделением образовавшихся ионов в масс-анализаторе и детектированием образовавшихся положительных или отрицательных ионов. Получаемый в ходе анализа масс-спектр позволяет получить информацию о молекулярной массе вещества и его структуре.

Газовая хроматография

Газовая хроматография, в которой подвижная фаза находится в газообразном состоянии, применяется для качественного и количественного анализа компонентов смесей термостабильных летучих органических и неорганических веществ, а также соединений, которые могут быть превращены в летучие производные для последующего газохроматографического анализа. В данном методе хроматографическое разделение проводится с использованием колонок (металлических или стеклянных), заполненных твёрдым адсорбентом или жидкостью, нанесённой в виде тонкой пленки на адсорбционно-инертный твёрдый носитель, либо адсорбент нанесён только на стенки трубки, через которые пропускают смесь веществ в газовой фазе. Колонки обычно собраны в компактную спираль. Подвижная фаза – газ-носитель, не взаимодействует ни с разделяемыми веществами, ни с неподвижной фазой, а только перемещает разделяемые соединения по хроматографической колонке. В качестве газов-носителей могут быть использованы индивидуальные газы (гелий, азот, аргон, углекислый газ и др.) или их смеси. Изменение температуры является основным способом для изменения удерживания соединений в колонке. Часто во время анализа используют градиент температуры.

В состав газовой хроматографической системы также входят различные типы детекторов (пламенно-ионизационный, масс-спектрометрический, катарометр, и др.), предназначенные для обнаружения и количественного определения компонентов в потоке подвижной газовой фазы на выходе из хроматографической колонки.

Среди достоинств метода газовой хроматографии можно отметить высокую разделительную способность многокомпонентных смесей (например, фракций нефти, этерифицированных производных высших жирных кислот), высокую чувствительность метода при высокой точности анализа. К ограничениям данного метода относятся невозможность разделения и анализа смесей нелетучих соединений, сложность анализа терми-

чески нестабильных соединений, а также веществ, способных к диссоциации в анализируемых растворах.

Принципы хроматографического разделения

Принципы хроматографического разделения идентичны для газовой и жидкостной хроматографии. Условная схема разделения двух гипотетических веществ, которые перемещаются в хроматографической колонке в слое сорбента с разной скоростью, представлена на рис. 35.

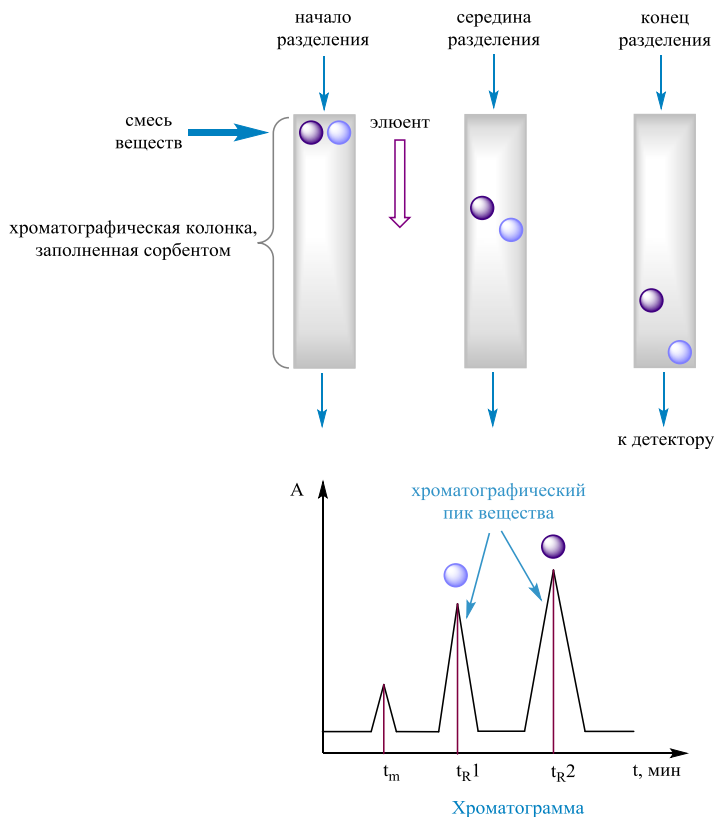


Рис. 35. Условная схема разделения двух гипотетических веществ, которые перемещаются в слое сорбента с разной скоростью и хроматограмма (t_m – «мёртвое время» – время удерживания несорбирующегося вещества, t_{R1} и t_{R2} – времена удерживания 1-го и 2-го компонента смеси соответственно)

В ходе хроматографического анализа при использовании соответствующего детектора и специальных компьютерных программ получают хроматограмму, которая представляет собой зависимость интенсивности сигнала прибора (ось ординат) от времени или объёма удерживания подвижной фазы (ось абсцисс). На хроматограмме выделяют хроматографические пики разделяемых компонентов. В идеале отдельный пик должен представлять собой гауссову кривую. Полученная хроматограмма анализируемой смеси позволяет определить её качественный и количественный состав. Качественной характеристикой определяемых веществ являются их времена удерживания (объёмы удерживания) и некоторые другие характеристики удерживания. Время от момента ввода анализируемой пробы до момента регистрации максимума хроматографического пика называют временем удерживания t_R . Разделение хроматографических пиков происходит тем лучше, чем больше разность между временами удерживания двух следующих друг за другом веществ.

Но степень разделения зависит не только от разницы времен удерживания, но и от ширины пиков. Чем шире пики, тем больше вероятность их перекрытия. Поэтому степень разделения напрямую зависит от эффективности колонки. Чем выше эффективность, тем уже пики. Сопоставление площадей или высот хроматографических пиков позволяет оценить количественный состав смеси.

6. ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В МЕДИЦИНЕ

Молекулярную адсорбцию широко применяют в медицине для выведения из организма различных токсинов.

Энтеросорбция (греч. *entero* кишка + лат. *sorbere* поглощать, вбирать в себя) – это метод лечения различных заболеваний, основанный на способности энтеросорбентов⁷ путём адсорбции связывать в желудочно-кишечном тракте (ЖКТ) и выводить из организма различные экзогенные вещества, микроорганизмы и их токсины, а также эндогенные промежуточные и конечные продукты обмена, способные накапливаться или проникать в полость ЖКТ в ходе течения различных заболеваний. Энтеросорбенты широко используют при отравлениях растительными ядами, токсинами, малополярными лекарственными препаратами (например, барбиту-

⁷ **Энтеросорбенты** – это вещества, принимаемые человеком перорально, не растворимые в желудочно-кишечном тракте, способствующие поглощению и выведению из организма токсических соединений.

ратами). Широко известным энтеросорбентом является активированный уголь. Такие адсорбенты, как $\text{Al}(\text{OH})_3$ – гидроксид алюминия, MgO – оксид магния, AlPO_4 – ортофосфат алюминия входят состав препаратов альмагель, фосфалогель. Хорошей адсорбционной способностью обладает целлюлоза (клетчатка).

Препарат «Полифепан» – продукт гидролиза лигнина (углеводных компонентов древесины) способен адсорбировать бактерии в желудочно-кишечном тракте и назначается в дополнение к антибактериальным средствам при тяжёлых инфекциях. На основе SiO_2 создан полифункциональный антеросорбент полисорб.

Сорбционные методы широко используются для удаления токсических веществ из биологических жидкостей. С этой целью через слой сорбента пропускают кровь, плазму и лимфу.

Гемосорбция (греч. *haema* кровь + лат. *sorbere* поглощать, вбирать в себя) – это инвазивный метод экстракорпоральной детоксикации, заключающийся в очистке крови от токсинов, аллергенов и других вредных веществ путём их адсорбции. В качестве сорбентов используют гемоконтактные материалы (гемосорбенты) – гранулированные или пластинчатые сорбенты, обладающие свойством захватывать и прочно удерживать находящиеся в крови токсины эндогенного или экзогенного происхождения. Для проведения гемосорбции из вены пациента забирают кровь и пропускают её через ёмкость, содержащую гемосорбент. Токсины прочно удерживаются на поверхности адсорбента, после чего очищенная кровь вливается пациенту.

Преимуществами гемосорбции по сравнению с прочими детоксикационными методиками являются:

- высокая скорость очистки (1 ч проведения гемосорбции по эффективности соответствует 6 ч гемодиализа⁸);
- эффективность при отравлениях ядами со средней молекулярной массой, а также действенное устранение микробных токсинов;
- возможность сочетания гемосорбции с другими способами очищения крови, наибольшая эффективность наблюдается при сочетании гемосорбции с плазмаферезом⁹).

⁸ Гемодиализ – внешний метод очистки крови, осуществляемый при почечной недостаточности.

⁹ Плазмаферез – процедура очистки крови с дальнейшим возвращением её в кровоток.

Процесс гемосорбции применяется при отравлениях различными ядами (катионами металлов, лекарственными препаратами), а также при тяжелых патологиях, связанных с повреждением печени и органов выделительной системы. Гемосорбция позволяет очищать кровь от высокомолекулярных веществ, вирусов и бактерий, а также продуктов их распада (рис. 36).

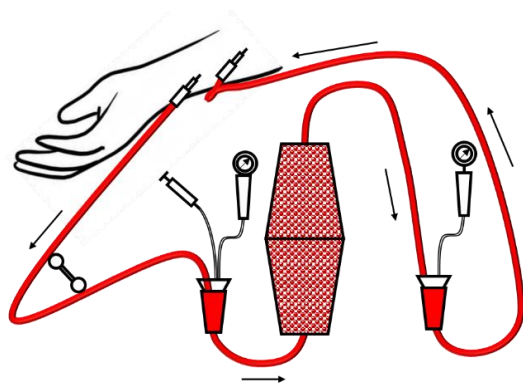


Рис. 36. Схема подключения гемоконтактной системы в процессе гемосорбции

Сорбционные материалы, используемые в качестве гемосорбентов, представляют собой твёрдые высокомолекулярные соединения, нерастворимые в биологических средах. Состав гемосорбентов и химическое строение их поверхности зависит от поставленной задачи и выбранных условий, в которых будет осуществляться процесс гемосорбции.

Важно отметить, что, изменяя условия проведения синтеза гемосорбентов, можно регулировать и задавать им различные сорбционные и физико-химические свойства, что позволяет создать линейку гемоконтактных материалов с расширенным функциональным спектром. При необходимости удаления из кровотока токсичных веществ, имеющих гидрофобную природу, используют гемосорбенты с гидрофобной поверхностью, а для удаления гидрофильных токсикантов гидрофильные гемосорбенты соответственно.

На практике в качестве гемосорбентов нашли применение сорбенты на основе диоксида кремния, ионообменные смолы, активированные угли.

1. Активированные угли

Активированные угли были одними из первых гемосорбентов. Детоксикационный эффект гемосорбции углеродными сорбентами обуслов-

лен их способностью удалять из крови преимущественно вещества средней молекулярной массы. Однако важно отметить, что активированные угли имеют ряд недостатков: механическая хрупкость и невозможность полноценного химического модифицирования. Из-за хрупкости в процессе гемосорбции могут откалываться частицы сорбента и перемещаться по кровеносной системе, что создаёт потенциальную возможность закупорки сосуда либо задержки этих частиц в какой-либо ткани. Перечисленные выше недостатки привели к отказу от практического использования активированных углей.

Для гемосорбции необходимы химически стойкие и механически прочные сорбенты, легко стерилизующиеся, не обладающие токсичностью и не деградирующие в биологических средах, такие как сорбенты на основе диоксида кремния и ионообменные смолы.

2. Сорбенты на основе диоксида кремния (аморфные силикаты, кремнеземы) характеризуются высокой сорбционной активностью, нетоксичностью и высокой гемосовместимостью. Помимо этого, перспективность использования материалов на основе диоксида кремния в качестве гемоконтактных препаратов определяется возможностью его химического модифицирования.

В основе синтеза силикатных сорбентов лежит способность ортокремниевой кислоты (H_4SiO_4) к поликонденсации (рис. 37):

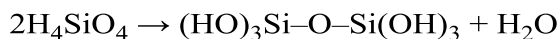


Рис. 37. Схема поликонденсации ортокремниевой кислоты

Присутствие силанольных и силоксановых групп на поверхности кремнезема определяет её химическую активность (рис. 38).

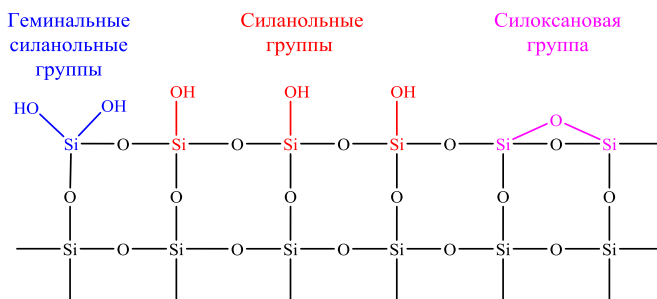


Рис. 38. Структура поверхности кремнезема, содержащая геминальные силанольные, силанольные и силоксановые группы

Высокотемпературная обработка приводит к увеличению механической прочности кремнезёмной матрицы, а также происходит удаление физически-связанной воды, приводящее к образованию химических связей между глобулами SiO_2 (рис. 39).

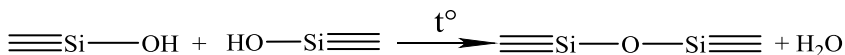


Рис. 39. Схема образования химических связей между глобулами SiO_2

Для химического модифицирования кремнезёма используют **различные типы гетеролитических реакций**:

– реакции электрофильного замещения. Силанольные группы являются химически активными центрами, так как имеют в своём составе подвижные протоны, придающие поверхности кислотные свойства. Замещение протона силанольной группы на углеводородный радикал приводит к гидрофобизации поверхности силикатных сорбентов. Для этого процесса проводят реакции силикатных сорбентов со спиртами, хлорсиланами или элементарноорганическими соединениями (рис. 40):

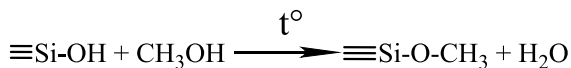


Рис. 40. Замещение протона силанольной группы на углеводородный радикал

– реакции нуклеофильного замещения. К нуклеофильному замещению относят галоидирование, аммонолиз, гидролиз, и алкоголиз поверхностных групп, растворение в щелочах, а также реакции с реактивом Гриньяра ($\text{R}-\text{Mg}-\text{X}$). Примером нуклеофильного замещения может служить хлорирование поверхности кремнезёма тионилхлоридом (SOCl_2) (рис. 41).



Рис. 41. Схема реакции нуклеофильного замещения OH -группы на галоген

– реакции электрофильного присоединения. Реакционноспособными центрами поверхности могут одновременно выступать атомы и кремния, и кислорода группы $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ (рис. 42).

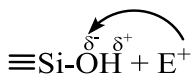


Рис. 42. Схема электрофильной атаки на атом кислорода силанольной группы

Большое значение для получения сорбентов и носителей биологически-активных соединений имеет хемосорбция алкоксисиланов на поверхности кремнезёма, что приводит к получению аминированной поверхности (рис. 43).

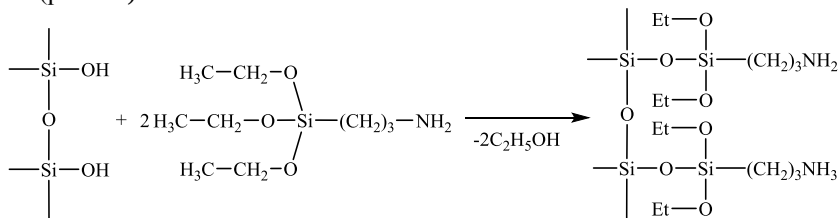


Рис. 43. Схема аминирования поверхности SiO_2

Таким образом, сорбционные характеристики аморфных силикатов, зависящие от параметров пористой структуры, химического строения (в частности количества силанольных групп), могут варьировать в ходе синтеза, что открывает возможность направленного регулирования свойств силикатных сорбентов, предназначенных для селективного извлечения токсичных соединений и балластных объектов из крови.

3. Ионообменные смолы представляют собой полимерные сорбенты, обладающие способностью к избирательной сорбции веществ, благодаря содержанию в своей структуре ковалентно пришитых функциональных групп различного химического строения. Наиболее широко используемым методом получения полимерных гемосорбентов является введение активных групп в предварительно синтезированные полимеры винилароматических мономеров. В качестве исходных материалов наиболее широко используются сополимеры стирола и дивинилбензола (рис. 44), которые выпускаются в промышленном масштабе.

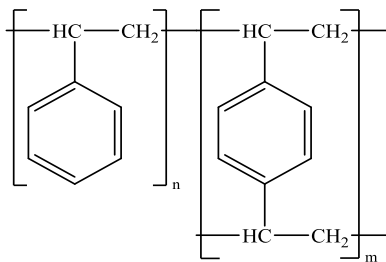


Рис. 44. Сополимер стирола и дивинилбензола

Такие полимеры имеют высокую проницаемость для подавляющего большинства сорбируемых веществ и отличаются высокой скоростью извлечения токсичных соединений, что имеет важное практическое значение, так как в результате этого уменьшается время, необходимое для достижения требуемой очистки крови.

Для достижения более мощной способности гемосорбентов к очистке крови от катионов различных металлов проводят сульфирование серной кислотой или тионилхлоридом (SOCl_2) полимеров стирола или дивинилбензола (рис. 45).

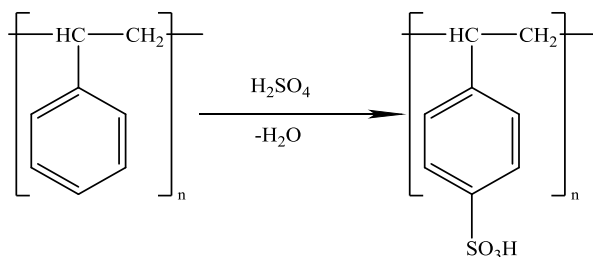


Рис. 45. Сульфирование полистирола

Способность гемосорбентов к сорбции анионов и слабодиссоциированных соединений с кислотными свойствами достигается путём введения в полимерную матрицу азотсодержащих активных групп, так как они обладают основными свойствами (рис. 46).

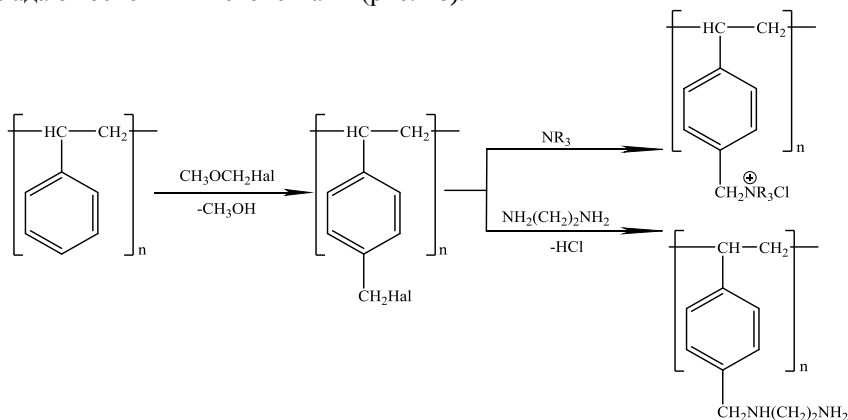


Рис. 46. Введение азотсодержащих групп в полимерную матрицу полистирола

Эффективность гемосорбции зависит от выбора гемосорбента, подобранного под каждый конкретный случай, что в настоящее время возможно благодаря широкому разнообразию гемоконтактных материалов и хорошей изученности их химического состава. В настоящее время продолжают исследования по созданию селективных сорбентов, позволяющих целенаправленно и избирательно удалять из крови строго определенные токсиканты, а также универсальных материалов, сорбирующих все токсичные метаболиты крови. Одним из особых методов гемосорбции является иммуносорбция, заключающаяся в том, что на гранулах гемосорбента иммобилизованы антитела, способные удалять из крови вещества, обладающие антигенной активностью.

7. КОНТРОЛЬ УСВОЕНИЯ ТЕМЫ

7.1. Примеры ответов на вопросы

1. Какие вещества относятся к ПАВ?

- 1) пальмитиновая кислота;
- 2) нитрат калия;
- 3) сахароза;
- 4) лецитин.

Ответ: К *поверхностно-активным веществам* (ПАВ) относят вещества, поверхностное натяжение которых значительно ниже, чем чистого растворителя ($\Delta\sigma < 0$), как правило, это вещества дифильного строения с количеством атомов углерода $n \geq 8$.

Пальмитиновая кислота ($C_{15}H_{31}COOH$) и лецитин (рис. 47) относятся к ПАВ, так как их молекулы имеют дифильное строение. Электролиты являются *поверхностно-инактивными веществами* (ПИВ). Нитрат калия (KNO_3) сильный неорганический электролит, поэтому является *поверхностно-инактивным* веществом, сахароза ($C_{12}H_{22}O_{11}$) – дисахарид с полярными молекулами, хорошо растворима в воде, не проявляет поверхностной активности, является *поверхностно-неактивным* веществом (ПНВ).

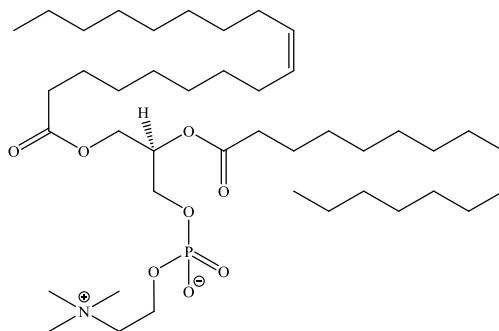


Рис. 47. Химическая формула лецитина

2. По отношению к какой жидкости пропиламин ($\sigma = 0.0224$ Н/м), будет *поверхностно активным*?

- 1) к октану ($\sigma = 0,0218$ Н/м);
- 2) к воде ($\sigma = 0,073$ Н/м);
- 3) к этанолу ($\sigma = 0,022$ Н/м).

Ответ: к воде, так как поверхностное натяжение воды в несколько раз превышает поверхностное натяжение пропиламина.

3. Как изменится поверхностное натяжение водного раствора при замене в нём масляной кислоты на валериановую?

Ответ: молекула валериановой (пентановой) кислоты $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ имеет на одну $-\text{CH}_2-$ группу больше, чем молекула масляной (бутановой) кислоты $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$. Следовательно, согласно правилу Дюкло – Траубе, поверхностная активность при переходе от раствора масляной кислоты к раствору валериановой кислоты при одинаковой молярной концентрации возрастает в 3-3,5 раза, соответственно увеличится поверхностное натяжение раствора.

4. Какой адсорбент нужно взять для очистки сырой нефти от воды: гидрофильный или гидрофобный?

Ответ: гидрофильный, так как способность к адсорбции зависит от сродства вещества к адсорбенту: на гидрофильном адсорбенте будут адсорбироваться либо полярные, либо дифильные вещества. Нефть представляет собой смесь углеводородов – раствор твёрдых и газообразных углеводородов в жидких углеводородах. Любые углеводороды – это неполярные (гидрофобные) вещества, а вода – полярное вещество. Таким образом, на гидрофильном адсорбенте из сырой нефти будет адсорбироваться только вода.

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

Ответ: полярный (цеолит). Дифильная молекула пентановой кислоты может адсорбироваться на адсорбенте любой полярности, а бензол, являясь неполярным веществом, будет адсорбироваться только на неполярном адсорбенте. Если взять гидрофобный (неполярный) адсорбент, то будет преимущественно адсорбироваться неполярный бензол. Общий вывод: для извлечения дифильных веществ из растворов нужно выбирать адсорбент, на котором не будет адсорбироваться растворитель.

6. Какой изомер дихлорбензола, орто- или пара-, будет преимущественно адсорбироваться на поверхности полярного адсорбента?

Ответ: орто-дихлорбензол, так как на полярном адсорбенте лучше будет адсорбироваться вещество с большей полярной асимметрией (рис. 48).

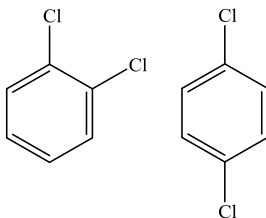


Рис. 48. Сравнение полярной асимметрии орто-(а) и пара-(б) изомеров дихлорбензола

7. Какой изомер гидроксibenзойной кислоты, орто- или пара-, будет преимущественно адсорбироваться на поверхности силикагеля?

Ответ: пара-гидроксibenзойная кислота, так как гидроксibenзойная кислота на силикагеле адсорбируется за счёт образования водородной связи карбоксильной группы кислоты с OH-группами силикагеля (рис. 49).

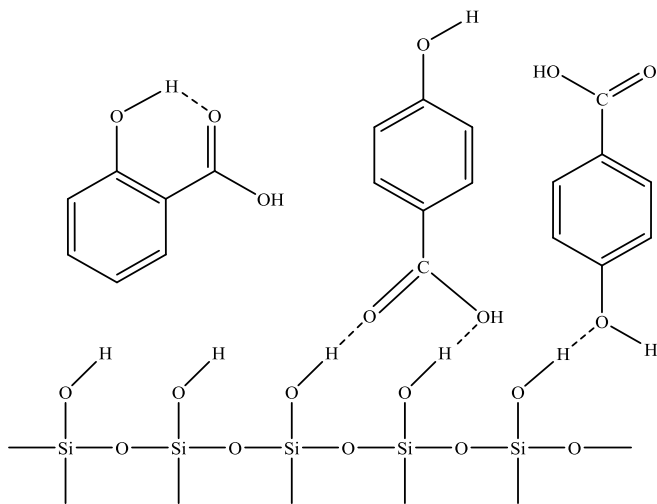


Рис. 49. Иллюстрация влияния водородной связи на способность к адсорбции на примере изомеров гидроксibenзойной кислоты и поверхности силикагеля.

В орто-изомере гидроксibenзойной кислоты (салициловой кислоте) уже существует внутримолекулярная водородная связь, поэтому образование водородной связи с поверхностью силикагеля невозможно.

8. Какой газ: аммиак ($T_{\text{кип}} = -33\text{ }^{\circ}\text{C}$) или оксид углерода(II) ($T_{\text{кип}} = -190\text{ }^{\circ}\text{C}$), будет лучше адсорбироваться на поверхности активированного угля?

Ответ: аммиак, так как при прочих равных условиях на поверхности твёрдого тела лучше адсорбируются те газы, которые легче конденсируются (в связи с тем, что активированный уголь практически не адсорбирует оксид углерода (II), обычный противогаз не эффективен при высоких концентрациях угарного газа).

9. Объясните экспериментальные данные, приведённые в таблице:

Вещество	Концентрация в водном растворе C , моль/л	Адсорбция A , моль/кг
этановая кислота	1,0	0,8
пропановая кислота	0,8	1,08
бутановая кислота	0,2	1,86

Ответ: согласно правилу Шилова, чем больше растворимость вещества в данном растворителе, тем хуже оно адсорбируется на поверхности твёрдого адсорбента. С увеличением углеводородного радикала в молекулах карбоновых кислот их растворимость в воде снижается, потому адсорбция возрастает.

10. Какие ионы будут избирательно адсорбироваться на поверхности кристаллов сульфата бария, если его опустить в раствор, содержащий смесь нитрата натрия и хлорида бария?

Ответ: ионы Ba^{2+} , так как при контакте раствора электролита с твёрдой кристаллической поверхностью происходит избирательная ионная адсорбция. По правилу Паннета – Фаянса: кристаллическую решётку адсорбента достраивают ионы, входящие в её состав, а также те, которые образуют с ними малорастворимые соединения.

11. Какой белок будет адсорбироваться при пропускании раствора, содержащего химотрипсин (заряд $+$) и пепсин (заряд $-$), через колонку с катионитом?

Ответ: химотрипсин. Иониты – класс адсорбентов с заряженной нерастворимой матрицей, заряд которой компенсируется зарядом подвижных ионов, которыми ионит может обмениваться с внешней средой ионами такого же знака. Катионит имеет отрицательно заряженную матрицу и по-

движные катионы, поэтому при пропускании раствора через колонку с катионитом будет адсорбироваться положительно заряженный химотрипсин.

12. Для какой аминокислоты (аланина или валина) будет больше коэффициент скорости продвижения по хроматографической бумаге?

Ответ: для валина. Хроматография используется для анализа состава смесей веществ, основанного на различии сродства веществ к неподвижной и движущейся фазам. Хроматографическая бумага – полярная неподвижная фаза, элюентом (подвижной фазой) – является смесь растворителей преимущественно неполярной природы. Молекулы аминокислот являются дифильными. Чем больше неполярный фрагмент молекулы, тем быстрее она будет перемещаться по хроматографической бумаге при элюировании (рис. 50).

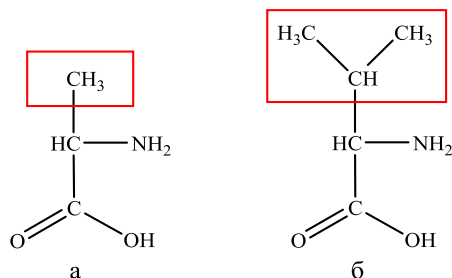


Рис. 50. Формулы аланина (а) и валина (б) с указанием неполярного фрагмента

13. Расшифруйте хроматограмму, приведённую на рис. 51.

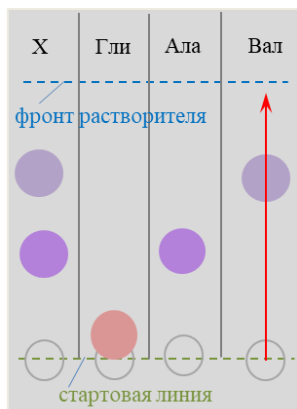


Рис. 51. Бумажная хроматограмма, полученная при элюировании смеси аминокислот восходящим методом (стрелкой обозначено направление движения растворителя)

Ответ: На дорожке (помеченной X), по которой перемещались неизвестные аминокислоты (анализируемая смесь), проявились два пятна: одно пятно коррелирует с пятном на дорожке, по которой перемещался аланин (Ала), следовательно, в состав анализируемой смеси входит аланин. Второе пятно соотносится с пятном на дорожке, по которой перемещался валин (Вал), следовательно, в состав анализируемой смеси входит валин.

14. Фосфатный буферный раствор ($pH = 7,6$), содержащий альбумин, α -глобулин, β -глобулин, γ -глобулин, пропустили через хроматографическую колонку с анионитом. Затем колонку промыли отдельными порциями раствора $NaCl$, концентрация которого постепенно повышалась от $0,1\text{ М}$ до $1,0\text{ М}$. Используя значения ИЭТ¹⁰ белков, приведённые в таблице ниже, определите, в какой последовательности вымывались белки из колонки.

Белок	Изоэлектрическая точка (ИЭТ)
альбумин	4,64
α -глобулин	4,80
β -глобулин	5,20
γ -глобулин	6,40

Ответ: γ -глобулин, β -глобулин, α -глобулин, альбумин. Адсорбция белка на ионите определяется значением и знаком заряда его молекулы, дипольным моментом, ориентацией макромолекул на поверхности и другими факторами. Так как эти факторы для отдельных белков различны, то у них разная сорбируемость, на чём и основывается их разделение. Значение и знак заряда молекулы белка ($P_i^{n\pm}$) определяются соотношением pH раствора, в котором находится белок, и значением pH его изоэлектрической точки (ИЭТ), которое обозначается pI . При $pH > pI$ белок заряжен отрицательно, при $pH = pI$ суммарный заряд равен 0, а при $pH < pI$ белок заряжен положительно. В рассматриваемом случае все белки имеют отрицательный заряд, но с увеличением разности $(pH - pI)$ возрастает значение отрицательного заряда молекул белков и, соответственно, увеличивается их способность к адсорбции на анионите. При промывке колонки раствором $NaCl$ низкой концентрации в первую очередь будут вымываться белки

¹⁰ ИЭТ – значение pH , при котором суммарный заряд молекулы равен нулю.

с меньшей способностью адсорбироваться на анионите. При постепенном повышении концентрации раствора NaCl десорбция белков будет происходить в порядке увеличения адсорбционной способности. Поэтому белки будут выходить из хроматографической колонки в следующей последовательности: γ -глобулин, β -глобулин, α -глобулин, альбумин.

15. Для идентификации исследуемых веществ на хроматографе определяют их значение R_f . Что означает этот показатель? Как его рассчитать по хроматограмме?

Ответ: Значение R_f – это показатель, характеризующий, относительную скорость перемещения интересующего пятна по сравнению со скоростью перемещения растворителя, рассчитываемое как отношение расстояния, пройденного исследуемым веществом (от старта до середины пятна), к расстоянию, пройденному фронтом растворителя.

7.2. Примеры решения задач

1. Рассчитайте поверхностное натяжение на границе раздела фаз вода–хлороформ, образовавшейся после расслоения смеси хлороформа с водой по значениям поверхностного натяжения на границе этих жидкостей с воздухом, которые равны, соответственно, $0,0271 \text{ Дж/м}^2$ (граница хлороформ–воздух) и $0,0727 \text{ Дж/м}^2$ (граница вода–воздух).

Решение. По правилу Антонова поверхностное натяжение на границе раздела двух жидкостей примерно равно разности поверхностных натяжений взаимно насыщенных жидкостей на границе с воздухом:

$$\sigma_{ж1/ж2} \approx \sigma_{ж1/в} - \sigma_{ж2/в}$$

Таким образом, в нашем случае поверхностное натяжение на границе раздела фаз вода–хлороформ рассчитывается по формуле:

$$\sigma_{\text{вода/хлороформ}} \approx \sigma_{\text{вода/воздух}} - \sigma_{\text{хлороформ/воздух}} = 0,0727 - 0,0271 = 0,0456 \text{ (Дж/м}^2\text{)}$$

Ответ: $\sigma_{\text{вода/хлороформ}} = 0,0456 \text{ Дж/м}^2$

2. Рассчитайте массу пропановой кислоты, адсорбировавшейся на угле массой $1,0 \text{ г}$ из раствора с равновесной концентрацией кислоты $0,1 \text{ моль/л}$, если установлено, что значение максимальной адсорбции пропановой кислоты составляет $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$ на 1 г угля, а значение константы равновесия – $6,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$.

Решение. Согласно уравнению Ленгмюра, значение адсорбции пропановой кислоты может быть рассчитано следующим образом:

$$A = A_{\infty} \frac{C}{K + C} = 3,0 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{0,1}{0,06 + 0,1} = 1,875 \cdot 10^{-3} \text{ (моль / г)}$$

При пересчёте на массу кислоты получим:

$$m(\text{к-ты}) = A \cdot m(\text{угля}) \cdot M(\text{кислоты}) = 1,875 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 74 = 0,139 \text{ (г)}$$

Ответ: $m(\text{к-ты}) = 0,139 \text{ г}$

3. Рассчитайте значение адсорбции (поверхностного избытка) пеларгоновой кислоты ($C_8H_{16}COOH$) при 10°C из раствора с концентрацией $0,05 \text{ г/л}$, если при данной температуре поверхностное натяжение исследуемого раствора равно $5,700 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м}$, а воды – $7,422 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м}$.

Решение. В растворах адсорбция сопровождается изменением поверхностного натяжения. В этом случае значение адсорбции (поверхностный избыток) можно определить по изменению поверхностного натяжения при изменении концентрации растворенного вещества, используя уравнение Гиббса:

$$A = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial C},$$

где σ – поверхностное натяжение, Н/м; C – концентрация вещества, моль/л или моль/м³ (СИ); T – абсолютная температура; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$).

Для приближённых расчётов $\frac{\partial \sigma}{\partial C}$ можно заменить на $\frac{\Delta \sigma}{\Delta C}$. Для наше-

го случая с учётом пересчёта концентрации раствора концентрацию кислоты в моль/м³ (в 1 л содержится $0,05 \text{ г}$ кислоты, следовательно, в 1 м^3 будет 50 г кислоты, то есть $50/158 \text{ моль/м}^3$, где 158 г/моль – молярная масса пеларгоновой кислоты) получим:

$$A = - \frac{\frac{0,05}{158}}{8,31 \cdot 283} \cdot \left(\frac{5,70 \cdot 10^{-2} - 7,42 \cdot 10^{-2}}{\frac{0,05}{158} - 0} \right) = 7,32 \cdot 10^{-6} \text{ моль / м}^2$$

Ответ: $A = 7,32 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$

4. Поверхностная активность пентанола в водном растворе с концентрацией $0,015 \text{ моль/л}$ составляет $5,55 \cdot 10^{-4} \text{ (Н} \cdot \text{м}^2)/\text{моль}$ при 25°C . Оцените значение адсорбции бутанола из раствора при тех же условиях.

Решение. Согласно правилу Траубе при увеличении длины углеродной цепи на каждую группу $-\text{CH}_2-$ поверхностная активность гомологов увеличивается в среднем 3,25 раза, следовательно:

$$g(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) = g(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH})/3,25 = 5,55/3,25 = 1,70 \cdot 10^{-4} \text{ (Н} \cdot \text{м}^2/\text{моль)}.$$

Тогда по уравнению Гиббса:

$$A = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} \cdot \frac{c}{RT} = 1,70 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0,015}{8,31 \cdot 298} = 1,03 \cdot 10^{-5} \text{ моль/м}^2$$

Ответ: $1,03 \cdot 10^{-5}$ моль/м².

5. Опыт показывает, что 0,106 мг стеариновой кислоты покрывает поверхность воды площадью 500 см². Молекулярная масса стеариновой кислоты равна 284 г/моль, плотность – 0,85 г/см³. Рассчитайте площадь, приходящуюся на 1 молекулу стеариновой кислоты, и толщину мономолекулярной плёнки. Какова ориентация молекул стеариновой кислоты на границе вода/воздух?

Решение. Молекула стеариновой кислоты полярной карбоксильной группой ориентируется в сторону воды, а гидрофобным «хвостом» в сторону воздуха. Площадь, занимаемую одной молекулой можно рассчитать по следующей формуле, в которой n – количество молекул ($n = m/M$).

$$S_0 = \frac{S_{\text{общ}}}{n \cdot N_A} = \frac{S_{\text{общ}} \cdot M}{m \cdot N_A} = \frac{500 \text{ см}^2 \cdot 284 \text{ г/моль}}{1,06 \cdot 10^{-4} \text{ г} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль}} = 2,2 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2 = 0,22 \text{ нм}^2$$

Ответ: $S_0 = 0,22 \text{ нм}^2$.

6. Раствор уксусной кислоты объёмом 50 мл с концентрацией 0,1 моль/л взболтали с 2 г адсорбента. После достижения адсорбционного равновесия пробу раствора объёмом 10 мл оттитровали раствором гидроксида натрия с концентрацией 0,05 моль/л. Рассчитайте значение адсорбции уксусной кислоты, если на нейтрализацию кислоты ушло 15 мл раствора щёлочи.

Решение. Согласно закону эквивалентов:

$$C_{\text{равн.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{0,05 \cdot 0,015}{0,010} = 0,075 \text{ моль/л}$$

$$A = \frac{(C_{\text{нач.}} - C_{\text{равнов.}}) \cdot V_{\text{(раствора)}}}{m_{\text{адсорб.}}} = \frac{(0,10 - 0,075) \cdot 0,05}{2} = 6,25 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$$

Ответ: $A = 6,25 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

7.3. Вопросы и задания для самостоятельного решения

1. Объясните, почему поверхностное натяжение крови ($47 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$) значительно меньше поверхностного натяжения воды ($72 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$).

2. Какой адсорбент гидрофильный (силикагель) или гидрофобный (активированный уголь) нужно взять для извлечения стеариновой кислоты из водного раствора?

3. 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

4. Какие ионы будут избирательно адсорбироваться на поверхности кристаллов хлорида серебра, если его опустить в раствор, содержащий смесь электролитов NaNO_3 и KCl ?

5. Объясните, какой ион и почему будет вытеснять ион калия, адсорбированного на поверхности глинозёма, при добавлении к нему раствора, содержащего смесь хлоридов лития и цезия.

6. Объясните, какой ионит нужно взять для очистки воды от ионов тяжёлых металлов: $\text{M}[\text{N}^+\text{R}_3]_n \cdot n\text{OH}^-$ или $\text{M}(\text{SO}_3^-)_n \cdot n\text{H}^+$. Напишите реакцию ионного обмена, протекающую в этом случае, на примере катиона свинца Pb^{2+} .

7. Какие ионы и почему будут преимущественно адсорбироваться на анионите из раствора, содержащего смесь солей хлорида лития, сульфата калия и ортофосфата натрия.

8. Какие ионы будут адсорбироваться при пропускании раствора нитрата серебра через хроматографическую колонку с катионитом? Напишите реакцию ионного обмена с использованием формулы катионита из предыдущего вопроса 6.

9. Карболен (активированный уголь) назначают при расстройствах кишечника, метеоризме, пищевых интоксикациях. Нужно ли измельчать таблетки карболена перед их приёмом? Как влияет степень измельчения на адсорбционную способность адсорбента?

10. Для хроматографического разделения ионов в качестве адсорбента применили порошок оксида алюминия, через который пропустили раствор смеси солей FeCl_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Через некоторое время образовалось три слоя: верхний – бурого цвета, содержащий Fe^{3+} , средний – голубой (Cu^{2+}) и нижний – бледно-фиолетовый (Co^{2+}). Объясните, какой катион обладает лучшей адсорбционной способностью на порошке оксида алюминия.

11. Для разделения стеарата холестерина и олеиновой кислоты применяют адсорбционную хроматографию: пропускают смесь этих веществ через колонку с силикагелем, а затем промывают эфиром. Какое вещество выйдет первым и почему?

12. Рассчитайте, во сколько раз отличаются поверхностные активности масляной и валериановой кислот при одинаковых молярных концентрациях водных растворов этих кислот.

7.4. Расчётные задачи для самостоятельного решения

1. По уравнению Ленгмюра рассчитайте значение адсорбции A при 292 К для раствора изоамилового спирта с концентрацией $C=0,5$ кмоль/м³, если $A_\infty = 8,7 \cdot 10^{-9}$ кмоль/м², $K=0,0238$.

(Ответ: $A = 8,3$ кмоль/м²).

2. Рассчитайте массу холестерина, адсорбируемого из раствора, если его содержание 4,8 мкмоль/мл, значение предельной адсорбции A_∞ при 37 °С равно 0,7 мкмоль/г, а $K=2$ мкмоль/мл.

(Ответ: $m = 0,494$ мкмоль/г).

3. Рассчитайте значение адсорбции (поверхностного избытка) при 15 °С для раствора, содержащего 3,180 мг/л изовалериановой (3-метилбутановой) кислоты, если поверхностное натяжение этого раствора при данной температуре равно $5,750 \cdot 10^{-2}$ Н/м, а воды – $7,349 \cdot 10^{-2}$ Н/м.

(Ответ: $A = 6,68 \cdot 10^{-8}$ моль/м²).

4. Коллоидные частицы золота имеют дисперсность $D=10^8$ м⁻¹. Рассчитайте длину (L) нити, если 1 г кубиков золота расположить друг за другом. Плотность золота составляет $1,96 \cdot 10^4$ кг/м³.

(Ответ: $L = 5,1 \cdot 10^8$ м).

5. Рассчитайте значение адсорбции протромбина на поверхности искусственного сосуда, если его содержание в крови составляет $1,6 \cdot 10^{-4}$ г/мл, максимальная адсорбция протромбина равна $2,3 \cdot 10^{-6}$ г/см², а константа адсорбционного равновесия $K = 0,67$.

(Ответ: $A = 5,5 \cdot 10^{-10}$ моль/м²).

6. Рассчитайте значение предельной адсорбции желчи при 37 °С на твёрдой поверхности адсорбента, если при концентрации 0,1 моль/л адсорбция составляет $6,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $K=0,03$.

(Ответ: $A_{\infty} = 8,84 \cdot 10^{-8}$ моль/см²).

7. Используя уравнение Гиббса, рассчитайте значение адсорбции новокаина на границе вода-воздух, если при уменьшении его концентрации от 0,2 до 0,15 моль/л поверхностное натяжение увеличилось с $6,9 \cdot 10^{-2}$ Н/м до $7,1 \cdot 10^{-2}$ Н/м.

(Ответ: $A = 3,2 \cdot 10^{-8}$).

Авторы выражают благодарность члену-корреспонденту НАН Украины, профессору, доктору химических наук, заведующему кафедрой физической химии Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина Н.О. Мчедлову-Петросяну за ценные замечания и участие в обсуждении рукописи.

8. РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Морачевский А.Г. Физическая химия. Поверхностные явления и дисперсные системы : учебное пособие /А.Г. Морачевский. – 2-е изд., стер. – СПб.-М.; Краснодар: Лань, 2015. – 155 с.: ил.

2. Овчаренко В.Ю. Медицинская химия: В 2-х ч. / В.Ю. Овчаренко, Г.Н. Зайцева, В.А. Калибачук. – Ч. 2. Равновесие в биологических системах на границе раздела фаз: учебно-методическое пособие к практическим занятиям для студентов медицинских факультетов – К.: НМУ, 2015. – 76 с.

3. Слесарев В.И. Химия: основы химии живого: учебник для вузов / В.И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2015. – 784 с.: ил.

Подписано в печать 16.03.2023. Усл. печ. л. 5,25.
Формат 60×84 1/16. Тираж 300 (1-й завод – 100 экз.). Заказ № 110/22.
197022, Санкт-Петербург, улица Льва Толстого, 6-8.
Редакционно-издательский центр ПСПбГМУ