



**А Вы,  
коллега,  
сегодня в  
ХАЛАТЕ?!**

# Адсорбционные равновесия и процессы на подвижных и неподвижных границах раздела фаз. Факторы, влияющие на адсорбционную способность



## Лекция №7

Лектор: канд. хим. наук, доцент

**Иванова** Надежда Семёновна

# Адсорбция – ...

3

... самопроизвольное перераспределение молекул компонента между объёмом фазы и поверхностью раздела.

***Положительная*** – сопровождается накоплением компонента на поверхности.

***Отрицательная*** – сопровождается накоплением компонента в глубине фазы.

# Основные понятия

4

***Адсорбенты*** – вещества, на поверхности которых идут адсорбционные процессы. Бывают жидкие и твёрдые.

***Адсорбтивы*** – вещества, которые накапливаются на поверхности адсорбента. Находятся в жидком или газообразном состоянии.

# Основные понятия

5

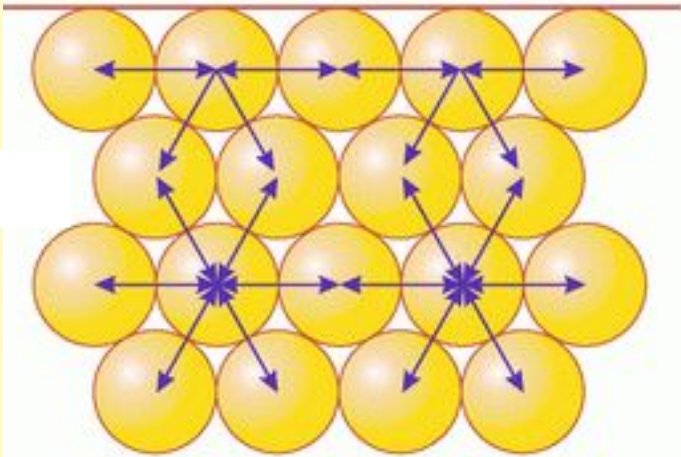
Адсорбционная *система с подвижной поверхностью* раздела фаз реализуется в случае жидкого адсорбента.

Адсорбционная *система с неподвижной поверхностью* раздела фаз – в случае твёрдого адсорбента.

# Причина адсорбции – ...

6

твёрдый



жидкий

... энергетическая  
неуравновешенность частиц  
адсорбента в поверхностном  
слое, что ведёт к  
возникновению  
**поверхностной энергии**  
(СЭП,  $G_s$ ).

# СЭП – ...

7

... термодинамическая функция, характеризующая энергию межмолекулярного взаимодействия частиц на поверхности раздела фаз с частицами каждой из контактирующих фаз.

$$G_s = \sigma \cdot S,$$

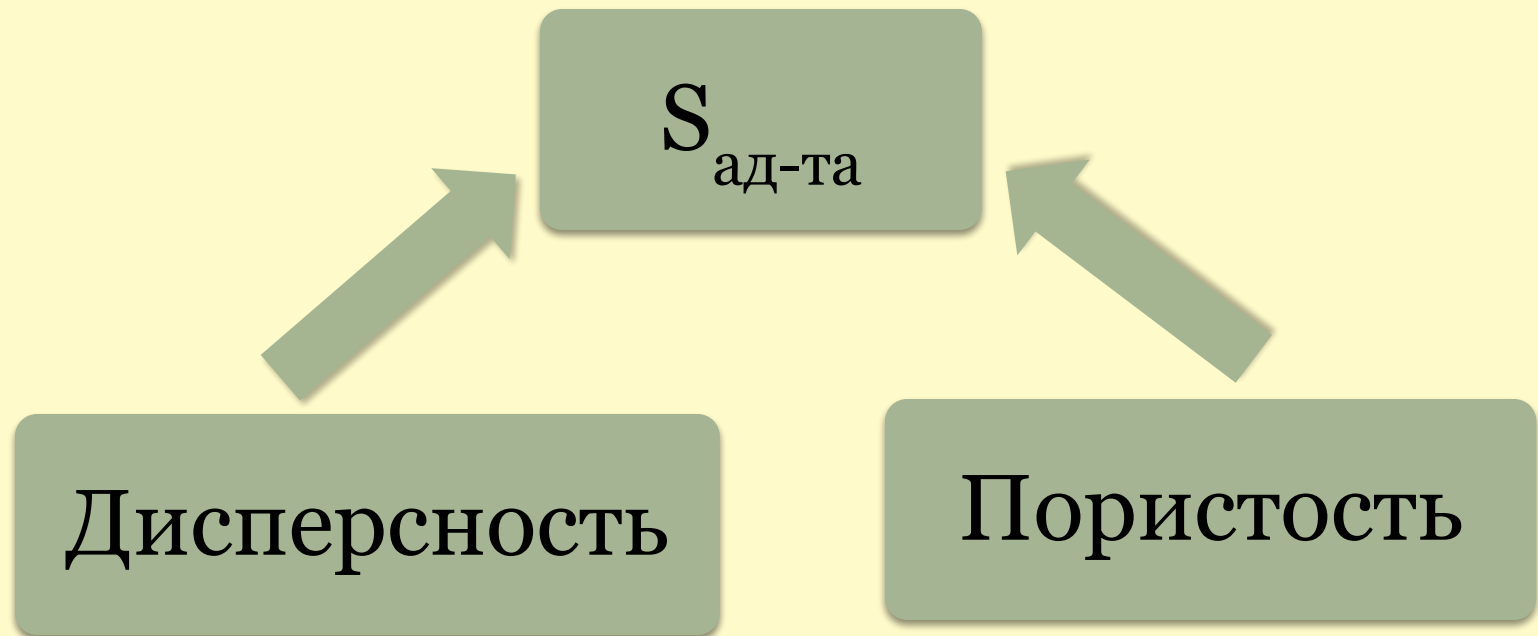
где  $S$  – площадь поверхности адсорбента,

$\sigma$  – поверхностное натяжение.

# Факторы, влияющие на $S$

8

$S$  – главная характеристика твёрдого адсорбента.





# Классификация адсорбентов по пористости

9



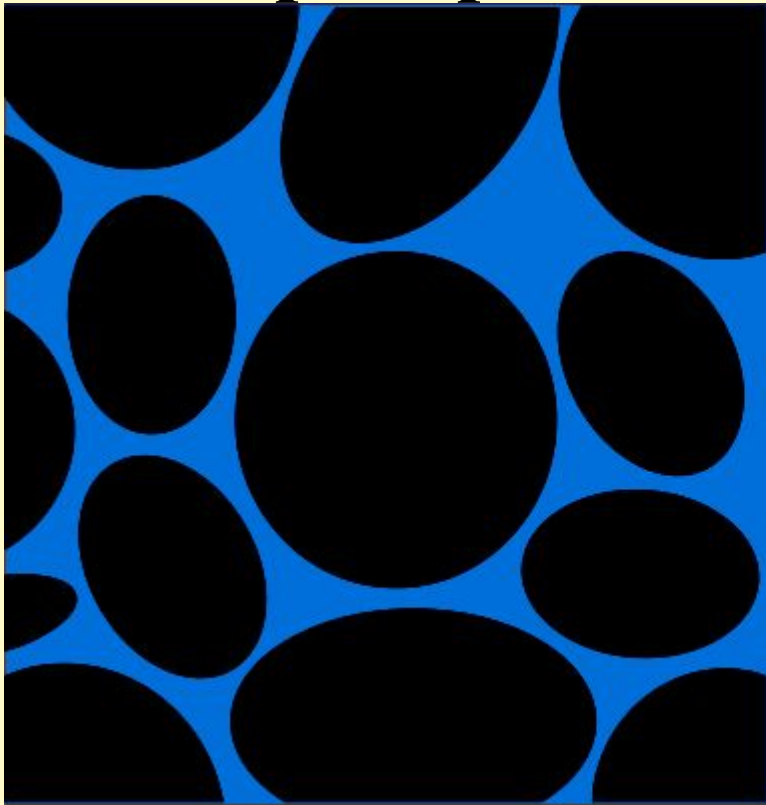
## 1. Непористые:

$S$ ,  $G_s$  и адсорбционная  
способность малы.

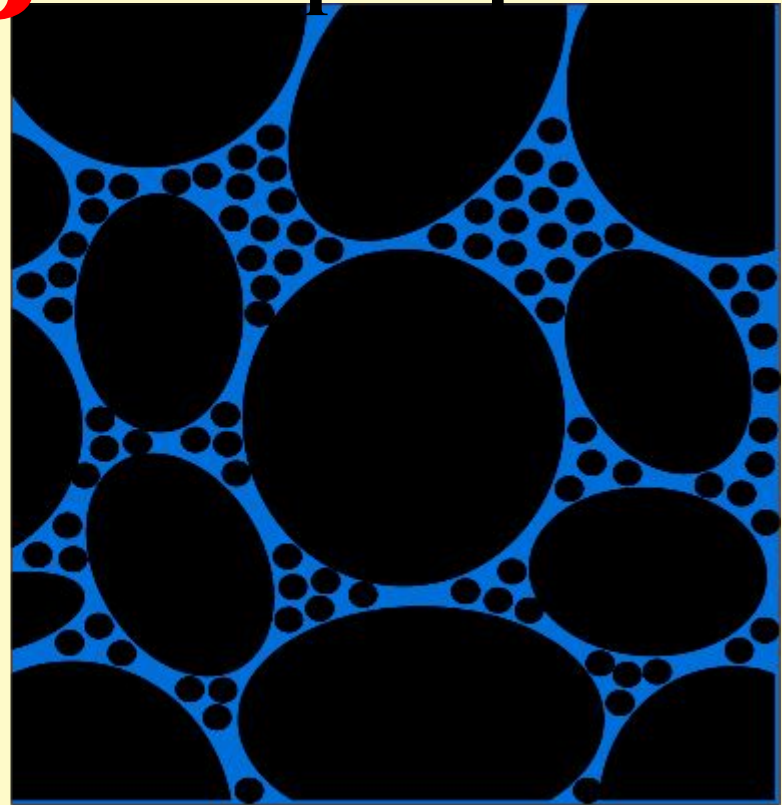
# Классификация адсорбентов по пористости

10

## 2. Макропористые



## 3. Микропористые



# Поверхностное натяжение – ...

11

- ... свободная энергия, которой обладает  $1\text{см}^2$  поверхностного слоя.
  - ... работа, необходимая для создания  $1\text{см}^2$  поверхностного слоя [Дж/м<sup>2</sup>].
- $\sigma$**  – главная характеристика жидкого адсорбента.

# Классификация веществ по величине поверхностного натяжения

12

**á** Поверхностно-активные вещества (ПАВ, Surfactants) – адсорбтив с меньшим, чем у адсорбента  $\sigma$ . Накапливаясь на поверхности адсорбента, **понижает  $G_s$**  и обладает положительной адсорбцией.

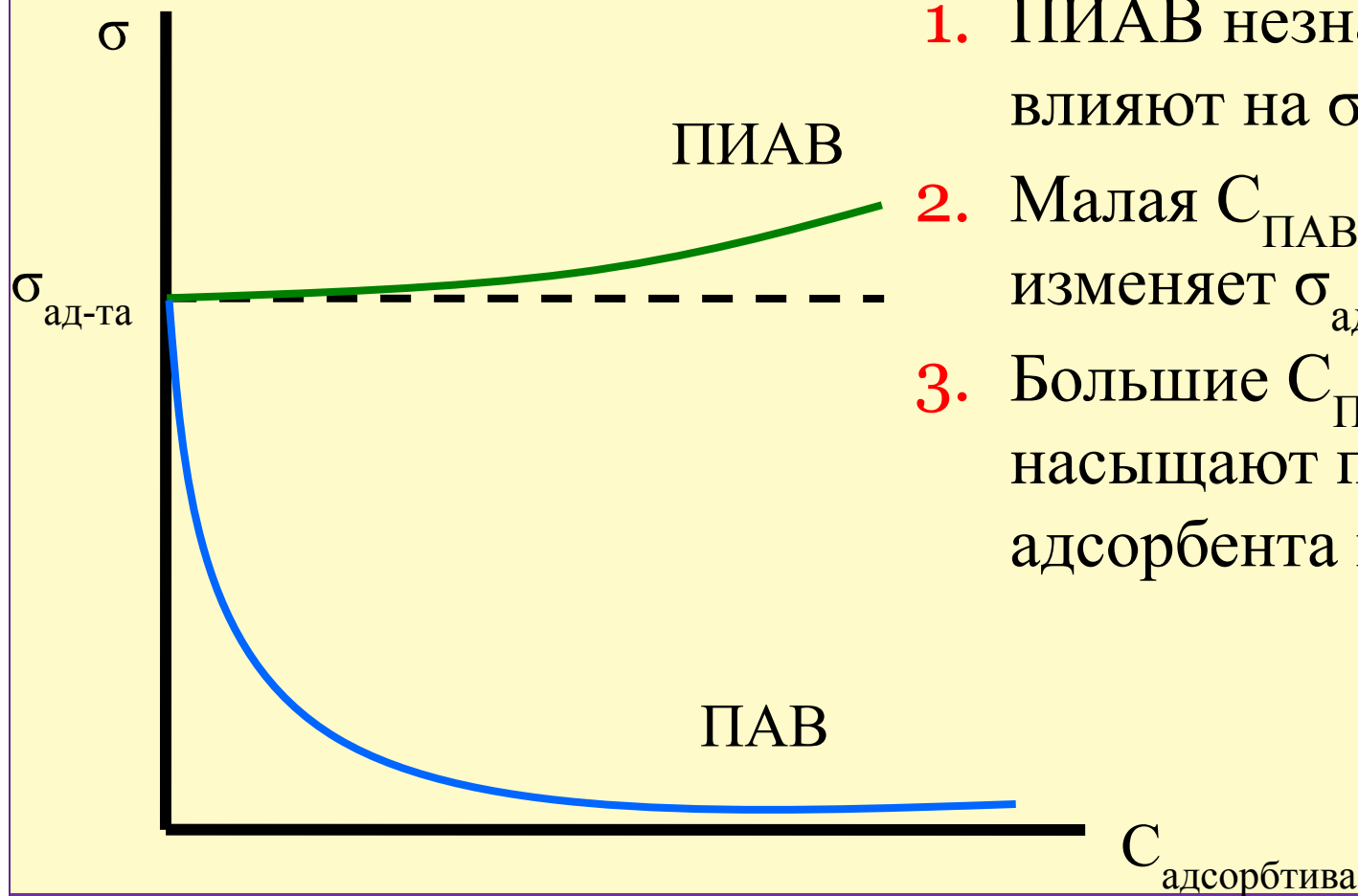
# Классификация веществ по величине поверхностного натяжения

13

**á** Поверхностно-инактивные вещества (ПИАВ) – адсорбтив с большим, чем у адсорбента  $\sigma$ . Накапливаясь на поверхности адсорбента, **повышает  $G_s$** , поэтому вытесняется вглубь адсорбента, обладая отрицательной адсорбцией.

# Изотерма поверхностного натяжения

14



1. ПИАВ незначительно влияют на  $\sigma_{\text{ад-та}}$ .
2. Малая  $C_{\text{ПАВ}}$  значительно изменяет  $\sigma_{\text{ад-та}}$ .
3. Большие  $C_{\text{ПАВ}}$  насыщают поверхность адсорбента полностью.

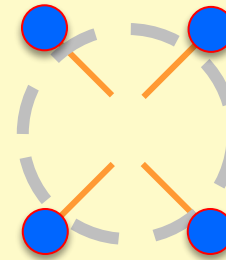
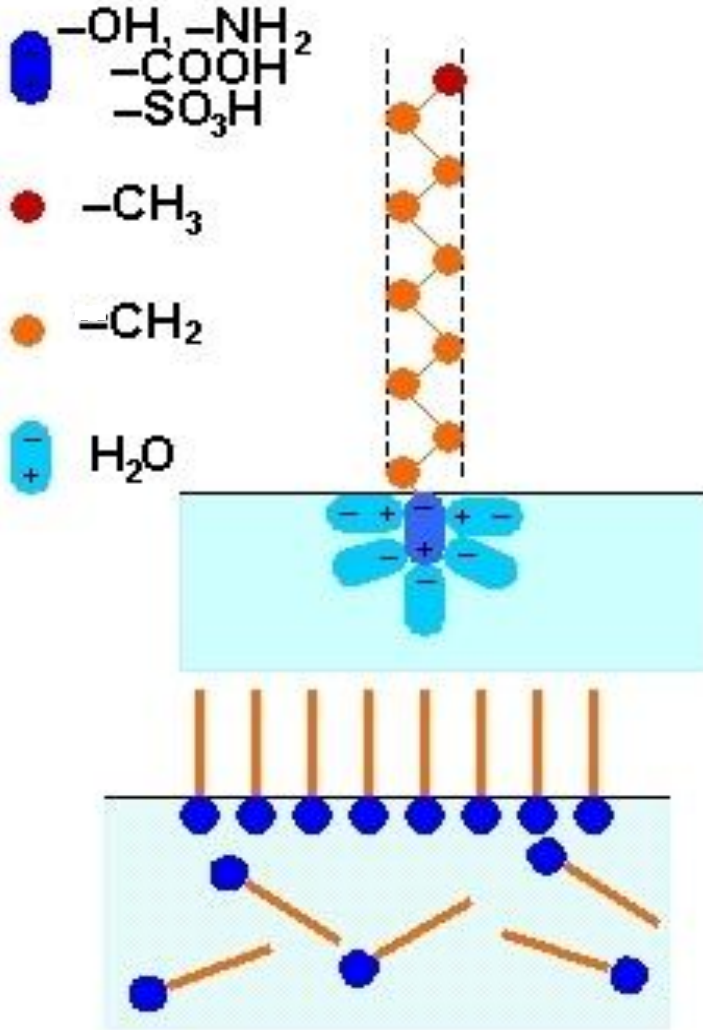
# Правило Дюкло-Траубе – ...

15

... поверхностная активность ( $q = -\Delta\sigma/\Delta C$ ) в гомологическом ряду нормальных жирных кислот, спиртов и аминов возрастает с удлинением углеводородной цепи, в среднем, в 3,2 раза на каждую  $\text{CH}_2$ -группу.

# Строение дифильных ПАВ

16



Роль ПАВ в развитии  
аэроэмболии: пузырьки газа  
плохо деформируются и  
закупоривают кровеносные  
сосуды.



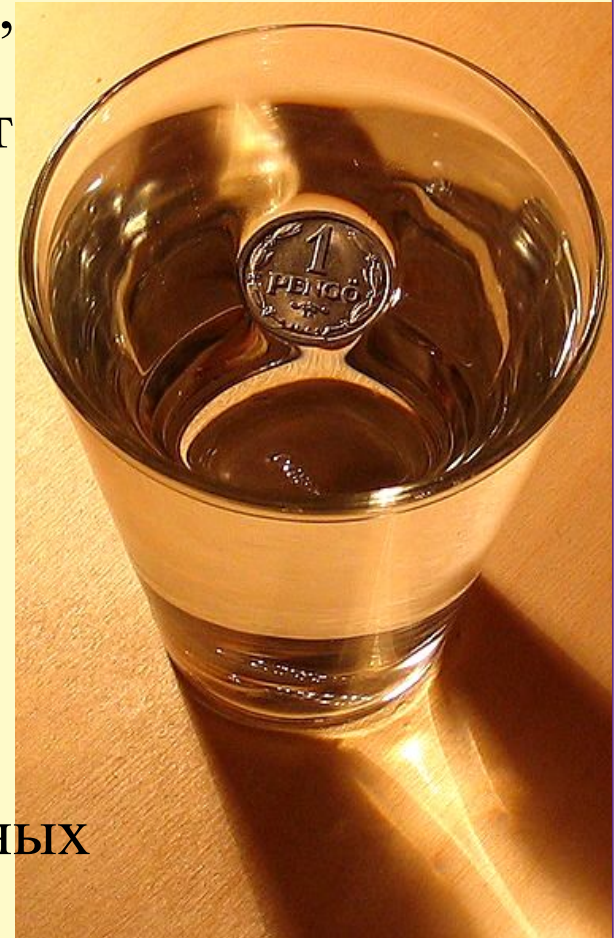
# Роль дифильных ПАВ

17

$$\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72,2 \text{ мДж/м}^2,$$

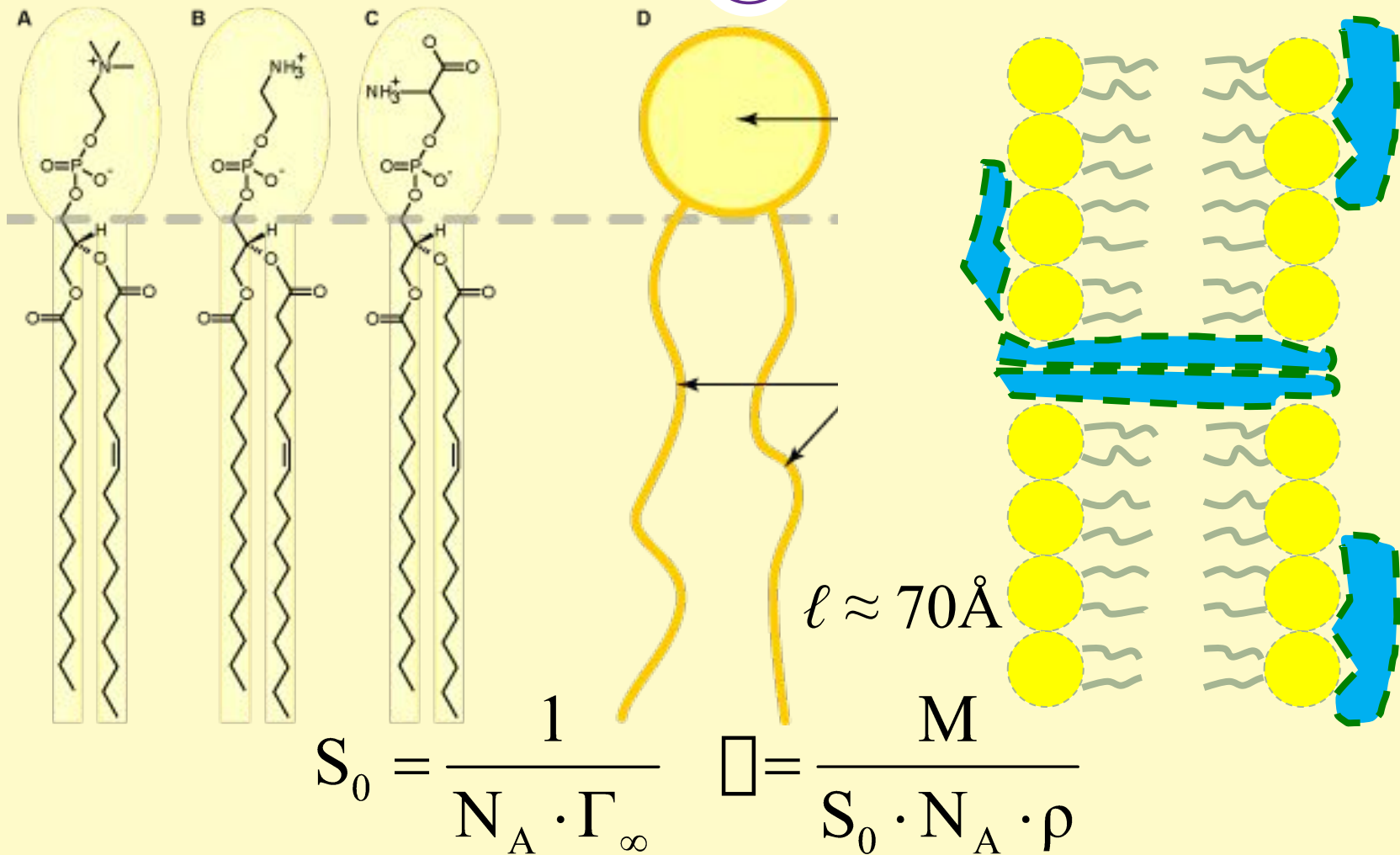
поэтому вода образует прочные поверхностные плёнки. При попадании в воду ПАВ идёт её

разрыхление, на чём основан анализ желчных кислот в моче (проба Гайфкрафта).



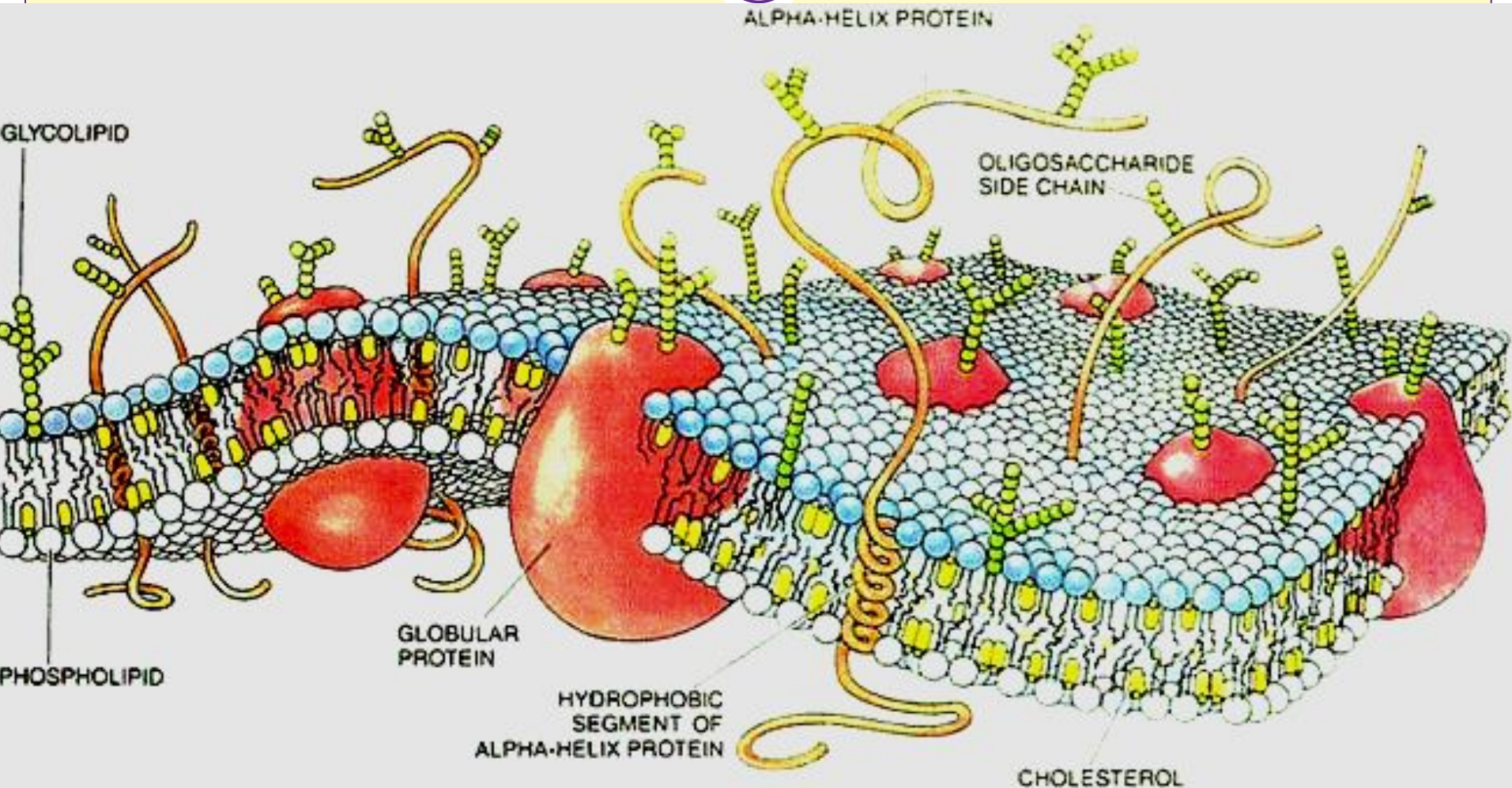
# Строение клеточной мембраны

18



# Мозаичная модель строения мембраны

19



1962 г. Мюллер разработал методику получения искусственных мембран.

# Адсорбционная способность ( $\Gamma$ ) ...

20

... количественно выражается числом моль адсорбтива, накапливающихся на границе раздела фаз, в расчёте на единицу площади поверхности раздела.

$$\Gamma = \frac{n_0 - n}{S} \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2} \right]$$

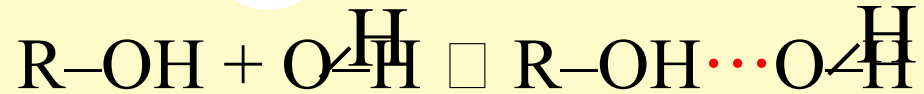
# Факторы, влияющие на $\Gamma$

## 1. Природа адсорбента определяется:

- а.** *геометрическим фактором* – связан с  $S_{\text{адсорбента}}$ , которая зависит от пористости и дисперсности.
- б.** *химическим фактором* – связан со свойствами поверхностных групп, которые делят на полярные (-ОН) и неполярные (-СООН). Отсюда и деление твёрдых адсорбентов на полярные (гидрофильные) и неполярные (гидрофобные). К полярным относят: **цеолиты, силикагель, алюмогель.**

# Факторы, влияющие на Г

22



К неполярным относится

**активированный уголь.** Уголь водой практически не смачивается, но адсорбирует органические вещества.



# Факторы, влияющие на $\Gamma$

23

## 2. Природа адсорбтива определяется:

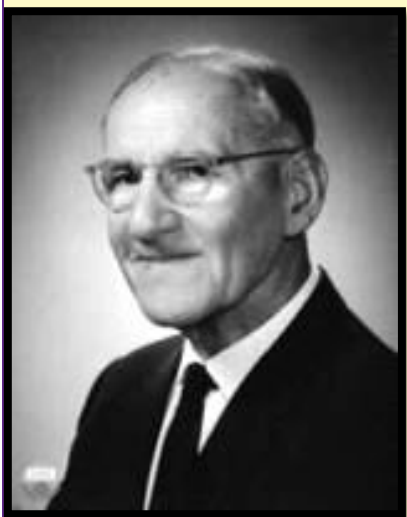
- a.** *разными  $\sigma$  (ПАВ, ПИАВ).*
- b.** *размерами молекул:* из 2-х однотипных веществ лучше адсорбируется то, у которого больше размер частиц ( $\text{PO}_4^{3-}$  адсорбируется хуже  $\text{AsO}_4^{3-}$ ).
- c.** *способностью к конденсации:* лучше адсорбируется то газообразное вещество, пары которого конденсируются в порах.

# Факторы, влияющие на $\Gamma$

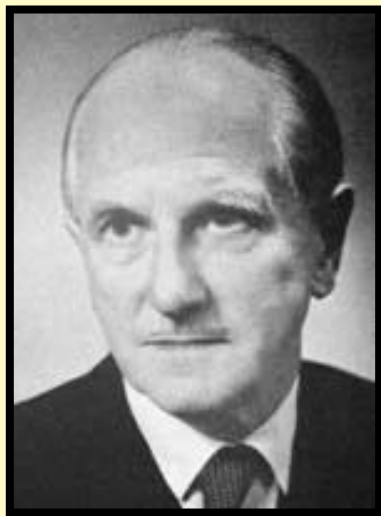
24

**d.** наличием общей атомной группировки с адсорбентом  
(правило Панета-Фаянса-Гана):

– твёрдые адсорбенты преимущественно адсорбируют те вещества, которые имеют общую с адсорбентом атомную группировку;



Казимир Фаянс  
(1887–1975)



Фридрих Адольф  
Панет  
(1887 –1958)



Отто Ган  
(1879–1968)

– из раствора преимущественно адсорбируются ионы, входящие в состав кристаллической решётки твёрдого адсорбента или им изоморфные.



# Факторы, влияющие на $\Gamma$

25



Пётр Александрович  
Ребиндер  
(1898 – 1972)

**В. Природа растворителя определяется  
правилом выравнивания  
полярностей:**

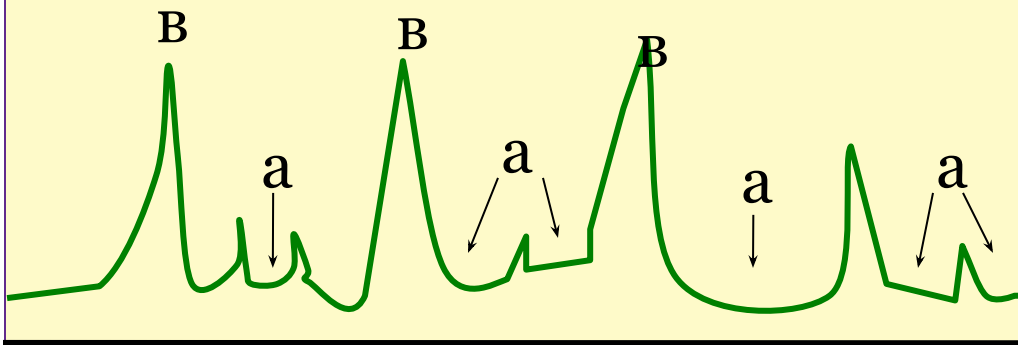
*на полярных адсорбентах лучше  
адсорбируются полярные адсорбтивы из  
малополярных растворителей; на  
неполярных адсорбентах – неполярные  
адсорбтивы из полярных растворителей.  
данном растворителе растворяется  
данный адсорбтив, тем он хуже  
адсорбируется; чем хуже растворяется – тем лучше из  
него адсорбируется.*

**Другая формулировка:** чем лучше в

# Факторы, влияющие на $\Gamma$

26

- 4. Температура.** Её влияние сильнее для адсорбционных процессов, происходящих на неподвижной поверхности раздела фаз. Твёрдая поверхность адсорбента никогда не бывает идеально гладкой, на ней всегда есть деформированные участки. Выступы и впадины получили название *активных центров*.



**а** – центры физической адсорбции.

**В** – центры химической адсорбции.

# Факторы, влияющие на $\Gamma$

27

**а** – центры физической адсорбции, обусловленной межмолекулярным взаимодействием. Молекулы адсорбтива попадают в «силовые ловушки». Силы межмолекулярного взаимодействия слабые. Увеличение температуры вызывает десорбцию.

**В** – центры химической адсорбции, обусловленной сильными валентными связями между адсорбентом и адсорбтивом. Поэтому влияние температуры двойко.

# Факторы, влияющие на $\Gamma$

28

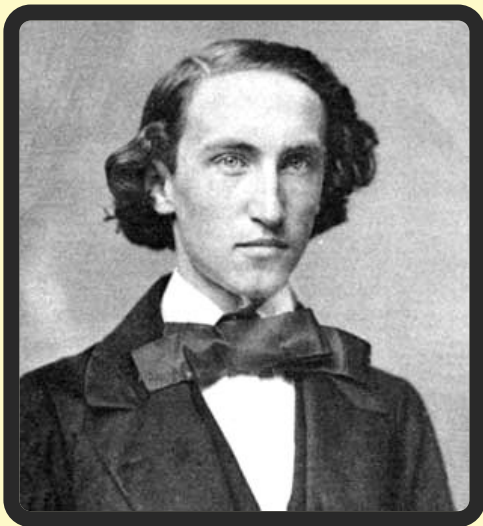
**5. Концентрация адсорбтива.** Влияние концентрации описывается уравнениями изотермы адсорбции:

**а)** для жидкого адсорбента – уравнением Гиббса:

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

при  $q > 0 \Rightarrow \Gamma > 0$ . Имеет место для ПАВ

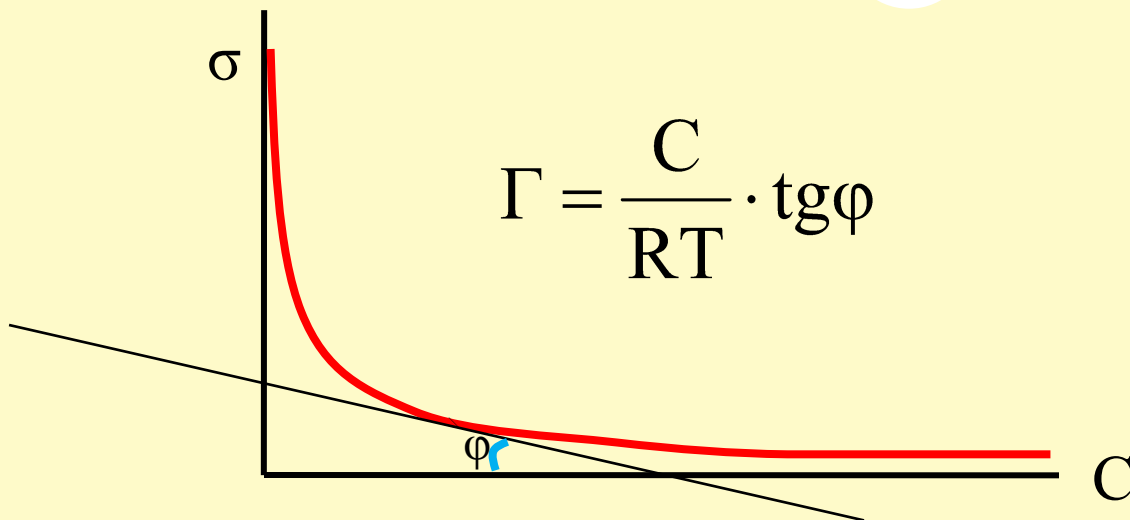
при  $q < 0 \Rightarrow \Gamma < 0$ . Имеет место для ПИАВ



Джозайя Уиллард Гиббс  
(1839-1903)

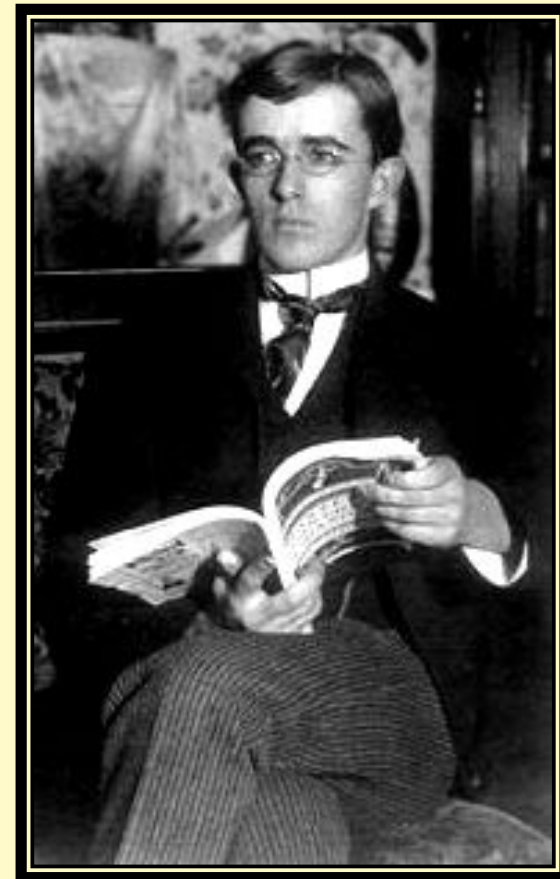
# Факторы, влияющие на $\Gamma$

29



**b)** для твёрдого адсорбента –  
уравнением Ленгмюра:

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



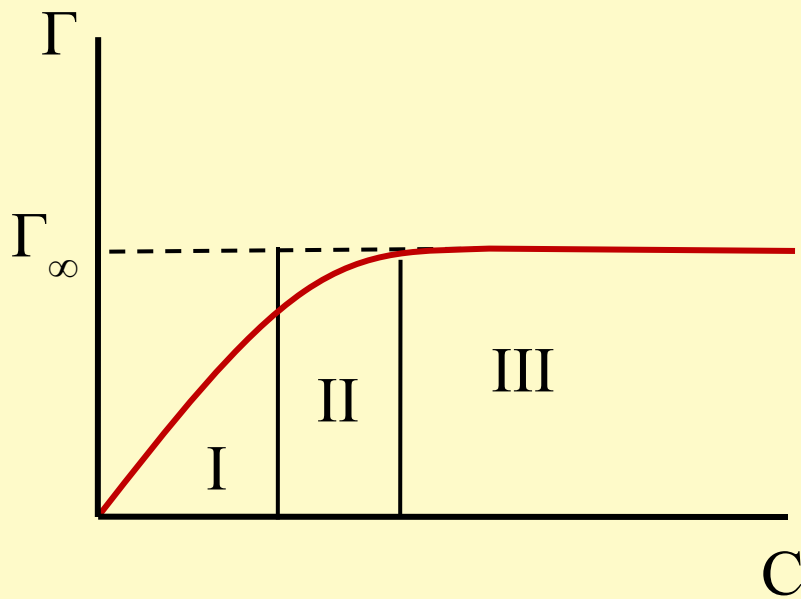
Ирвинг Ленгмюр  
(1881 – 1957)

# Факторы, влияющие на $\Gamma$

30

I. При  $C \ll K \Rightarrow \Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{K}$

III. При  $C \gg K \Rightarrow \Gamma = \Gamma_{\infty}$



**Недостатки** уравнения Ленгмюра:

1. уравнение не описывает область II.
2. описывает только монослойную адсорбцию.

# Факторы, влияющие на $\Gamma$

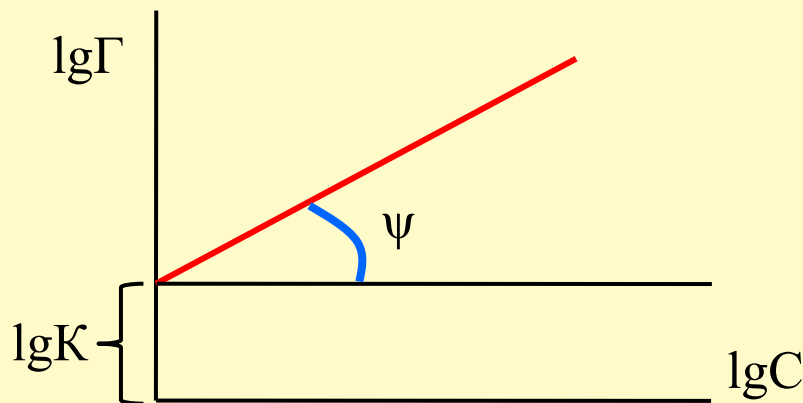
31

с) для твёрдого адсорбента – уравнением

$$\text{Фрейндлиха: } \Gamma = K C^{1/n}$$

Описывает область II на изотерме адсорбции Ленгмюра.

Для нахождения констант  $K$  и  $n$  уравнение логарифмируют и строят график.



$$\lg \Gamma = \lg K + \frac{1}{n} \lg C,$$

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{1}{n}$$

# Хроматография – ...

32

... физико-химический метод разделения компонентов подвижной фазы при контакте с неподвижной фазой, основанный на многократно протекающих процессах адсорбции – десорбции.

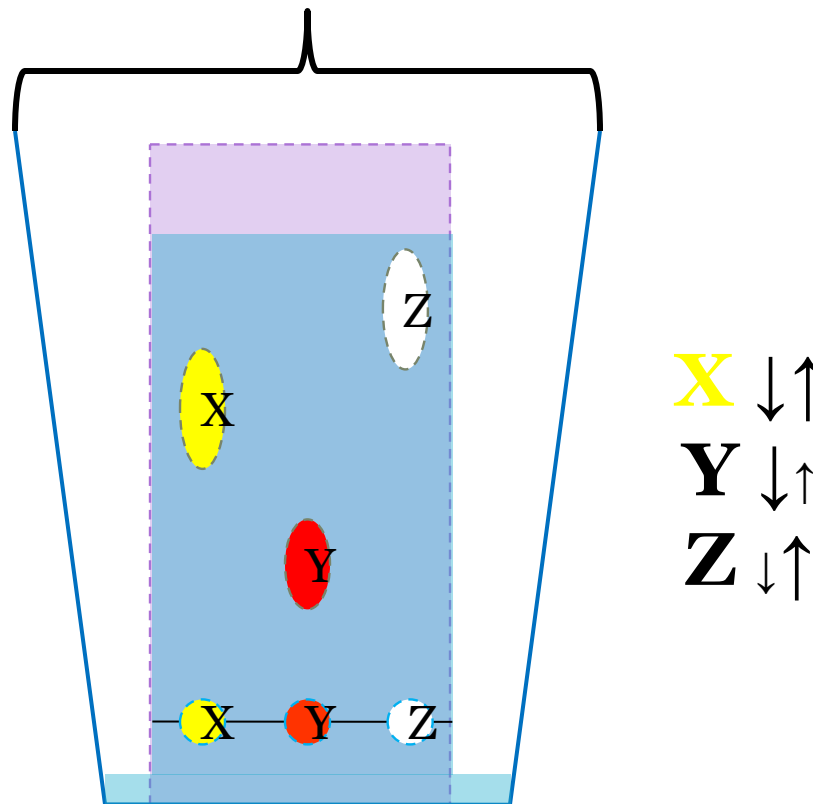
**Эффективность хроматографии** зависит: 1) от физико-химических свойств неподвижной и подвижной фазы; 2) от сродства разделяемых веществ к фазам; 3) от условий хроматографирования ( $T$ ,  $v_{\text{пф}}$ ,  $\tau_{\text{разд.}}$ )



## Практическая ценность

Разделяемые  
вещества

выделяются в том же  
виде, в котором они  
существовали в  
смеси.



**Вывод:** чем больше сродство у вещества к неподвижной фазе, тем меньше скорость его передвижения с подвижной фазой и накапливаться оно будет ближе к старту.

# Классификация хроматографических методов

34

- 1. По механизму разделения**
- 2. По аппаратному оформлению**
- 3. По агрегатному состоянию фаз**

**По  
механизму  
разделения**

**Адсорбционная**

(основана на избирательной адсорбции веществ на твёрдом адсорбенте)

**Молекулярно-ситовая**

(основана на различии в размерах молекул адсорбтива)

**Распределительная**

(основана на различиях в растворимости отдельных компонентов смеси в 2-х несмешивающихся жидкостях)

**Ионообменная**

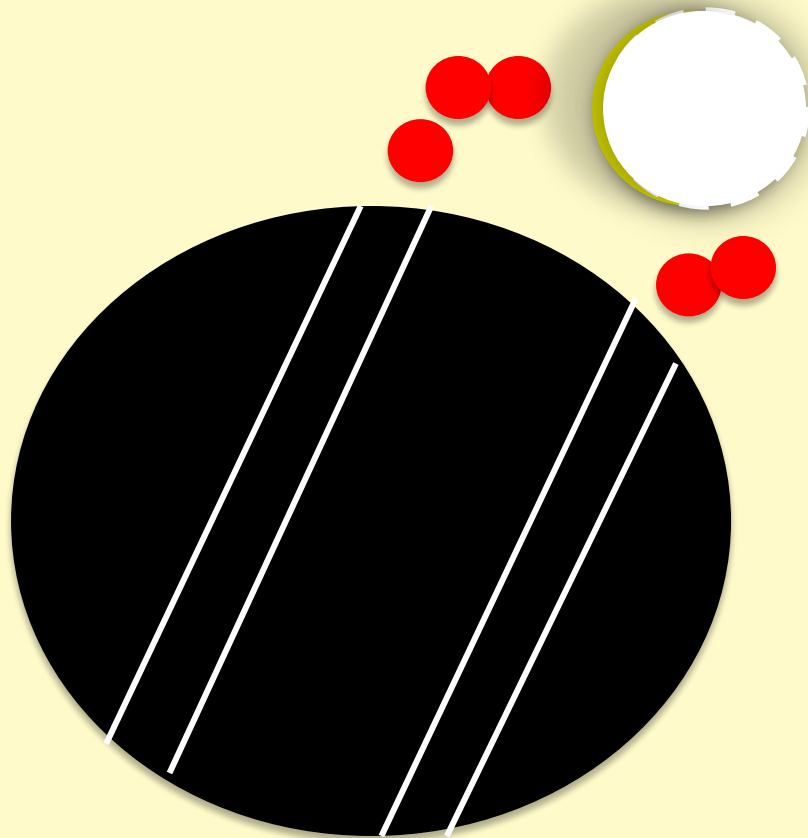
(основана на различной способности к обмену ионов адсорбента на ионы веществ, входящих в состав смеси)

**Афинная /  
биоспецифическая**

(основана на геометрическом соответствии структуры активного центра адсорбента и структуры адсорбтива)

# Молекулярно-ситовая хроматография ...

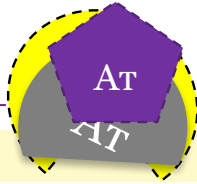
36



... используется для  
разделения смесей  
белков по фракциям.

В роли адсорбента  
выступают **сефадексы**  
– пористые гранулы с  
разным размером пор, в  
которые попадают белки с  
соизмеримыми размерами  
молекул.

# Афинная / биоспецифическая адсорбция...



37

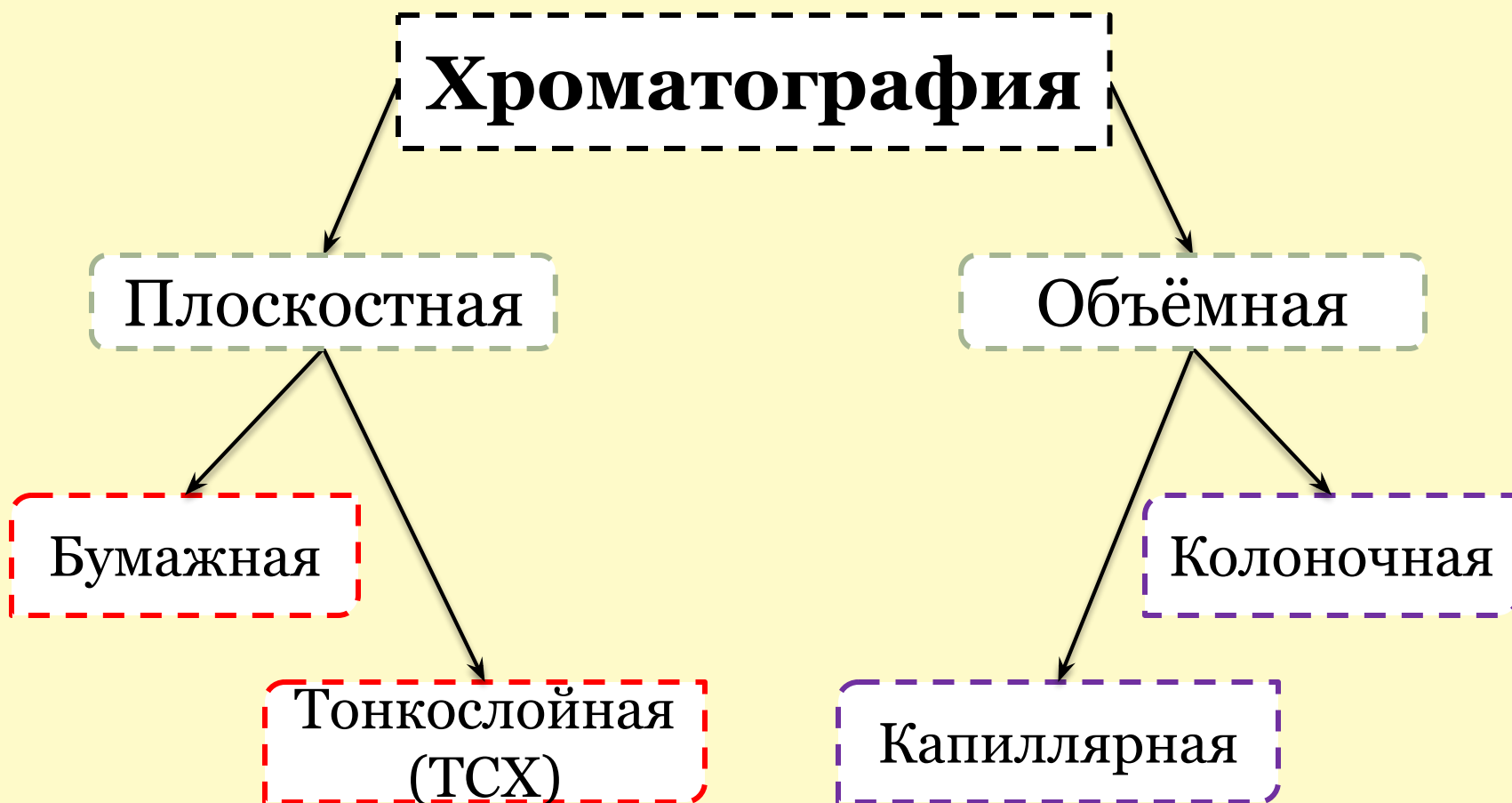
Особое распространение получила для разделения белков, БАВ, ферментов, антител, гормонов и т.п.

На адсорбент наносят антиген и пропускают смесь антител, из которых только один комплементарен антигену.



## 2. По аппаратному оформлению

38



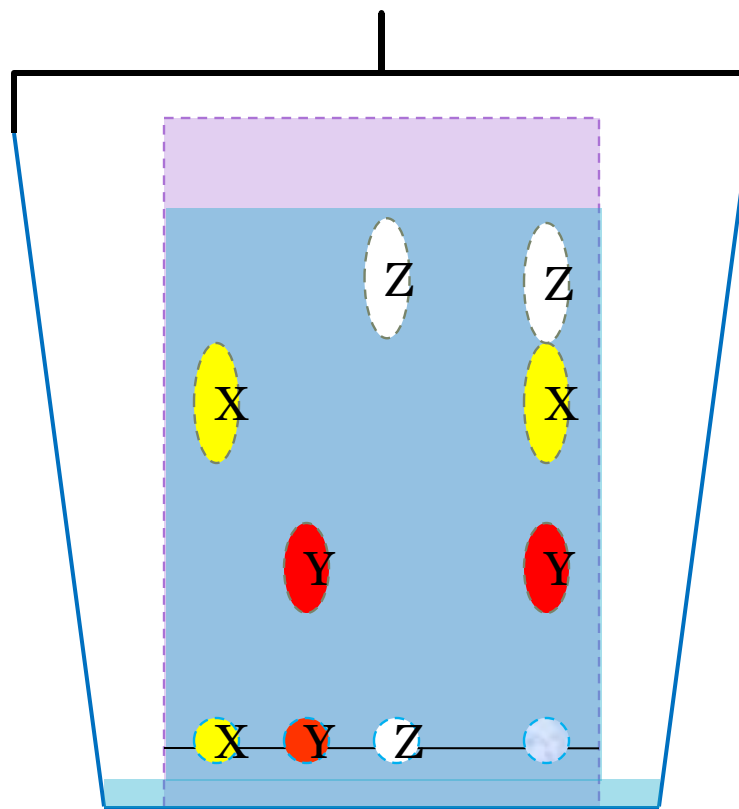
# Тонкослойная хроматография

Неподвижная  
фаза:

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  
силикагель,  
целлюлоза

Подвижная  
фаза:

органические  
растворители



## **Детектирование хроматограмм** –

обнаружение зон разделённых веществ.

Для этого используются специфические и универсальные реагенты – вещества, дающие окрашенные соединения с компонентами смеси.

Для **идентификации веществ** используют:

**1) свидетели** (как правило, свидетели и компоненты имеют одинаковую окраску при детектировании);



## 2) коэффициент распределения $R_f$ ,

представляющий собой отношение пути ( $\ell$ ), пройденного компонентом смеси, к пути, пройденному растворителем.

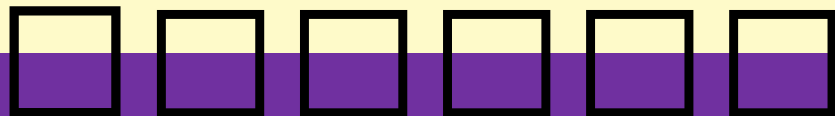
$$R_f = \frac{\ell(x)}{\ell(p)}$$

$\ell(p)$  – путь от линии старта до линии фронта.

# Использование хроматографии в медицине

42

1. Анализ крови на присутствие алкоголя и продуктов его распада в печени под действием цитохрома р450, наркотиков, летучих веществ, вызывающих токсикоманию (явление зарегистрировано только в РФ) .
2. Незаменимый метод для допинг-контроля (обнаружение стимулирующих веществ в организме спортсменов).



# Использование хроматографии в медицине

43

3. Выявление микрокомпонентов, не определяемых другими методами, которые появляются при наличии той или иной патологии.

**Значение хроматографии как  
диагностического метода постоянно растёт!**

Спасибо за внимание!

