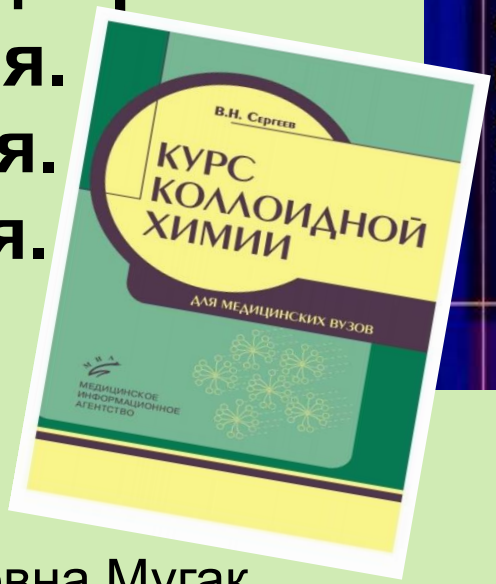
ОМСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ МЕДИЦИНСКАЯ АКАДЕМИЯ
КАФЕДРА ХИМИИ

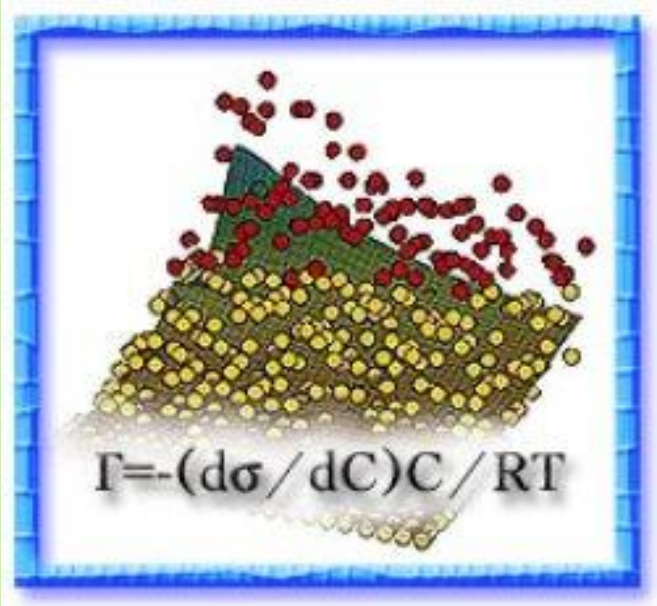
Поверхностные явления

1. Поверхностные явления. Основные понятия.
2. Адсорбция на жидких адсорбентах. Поверхностно-активные вещества.
3. Адсорбция на твердых адсорбентах.
4. Капиллярная конденсация.
5. Электролитная адсорбция.
6. Ионообменная адсорбция.
7. Хроматография.



Лектор: доцент, Вера Васильевна Мугак
Авторы презентации: профессор, Ирина Петровна Степанова;
доцент, Вера Васильевна Мугак.

1. Поверхностные явления. Основные понятия.



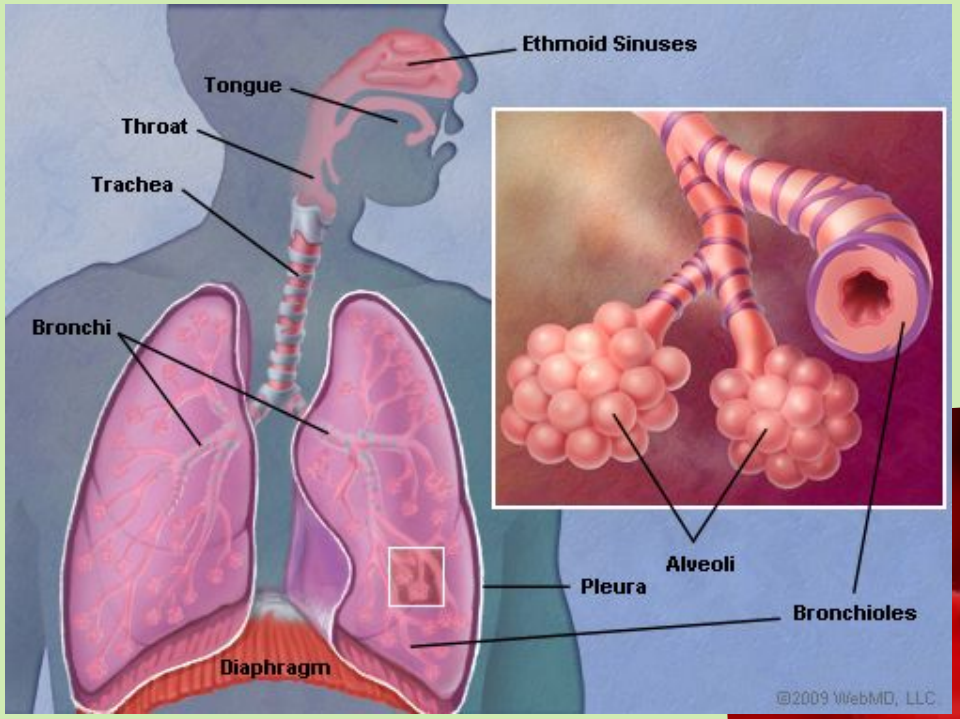
Современная **КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ** представляет собой одну из важнейших и самостоятельных частей физической химии и включает в себя два основных раздела: **физическую химию поверхностных явлений и физическую химию дисперсных систем.**

Современная коллоидная химия — это наука на стыке химии, физики, биологии.

Раздел «Поверхностные явления» в курсе коллоидной химии занимает центральное место, в связи с тем, что является основой для понимания свойств дисперсных систем.

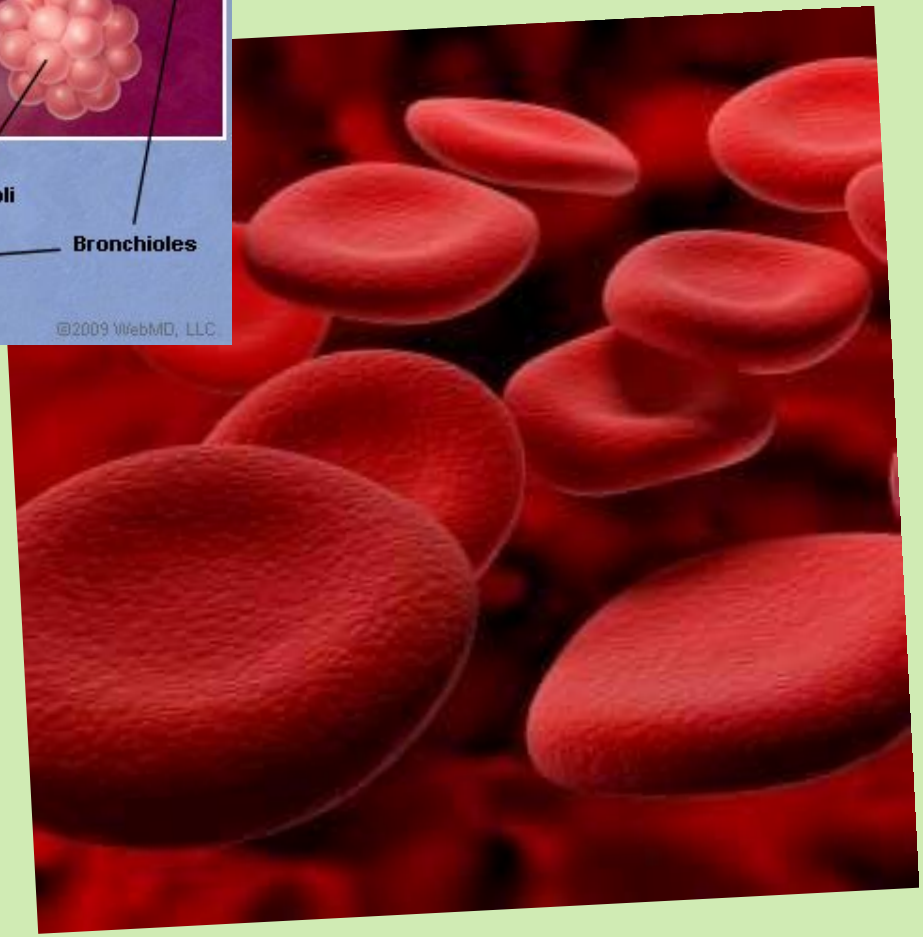
Медико-биологическое значение темы

Усвоение питательных и лекарственных веществ



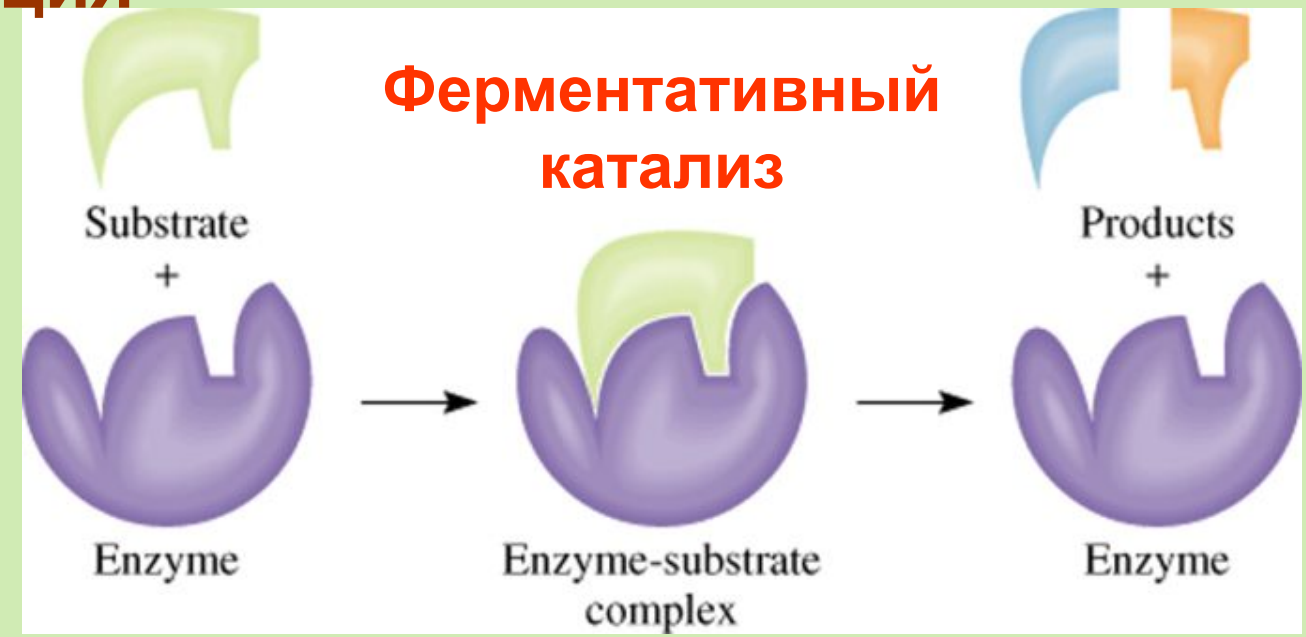
Абсорбция

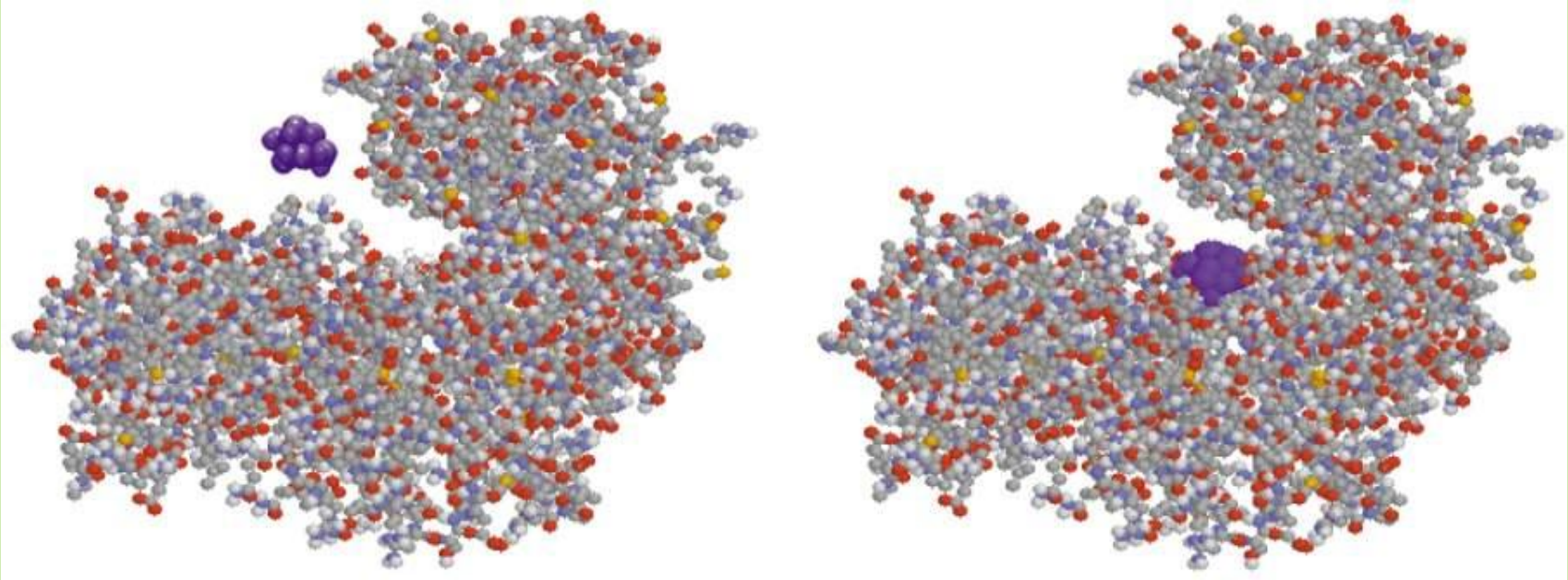
Газовый обмен в лёгких



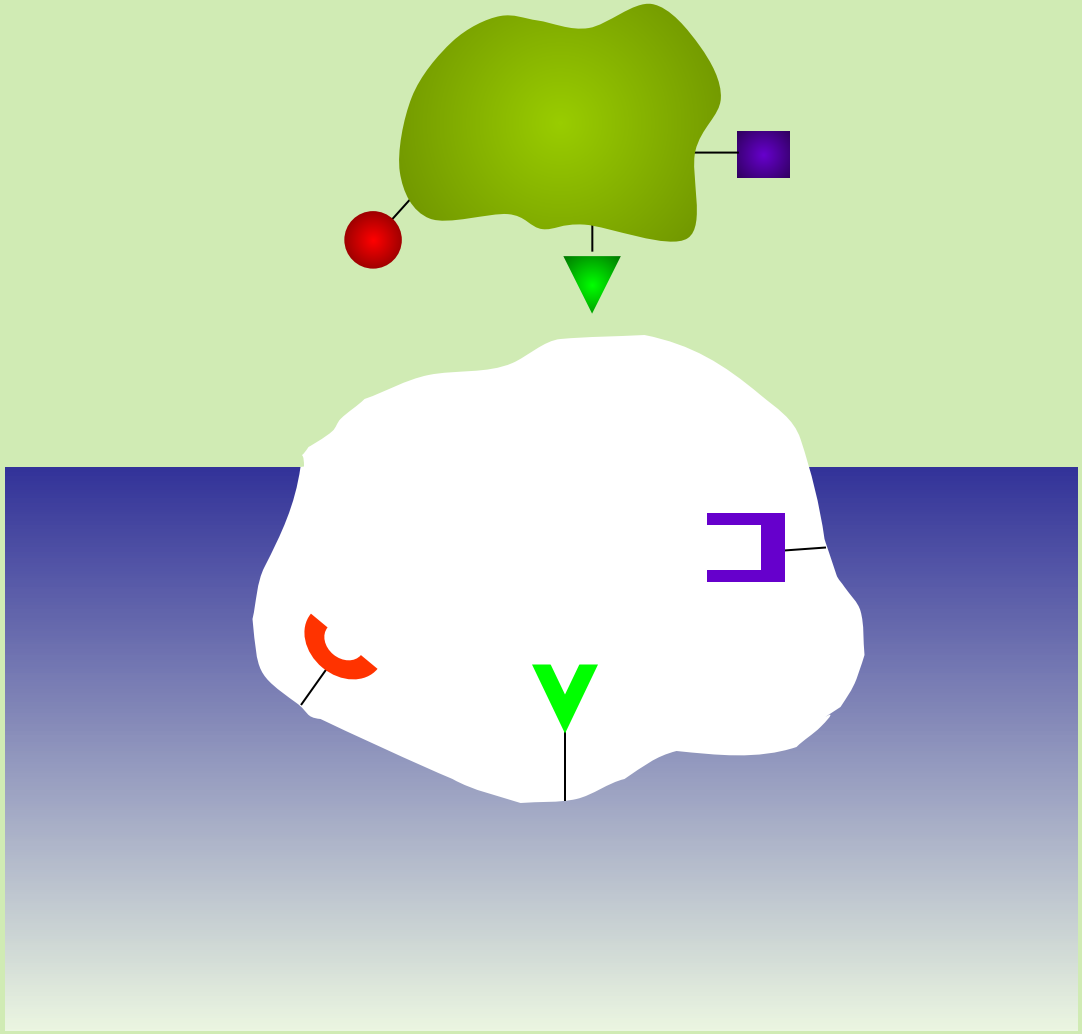
Перенос O_2 и CO_2 из лёгких к тканям

Адсорбция


Ферментативный катализ
Substrate
+
Enzyme
Enzyme-substrate complex
Products
+
Enzyme

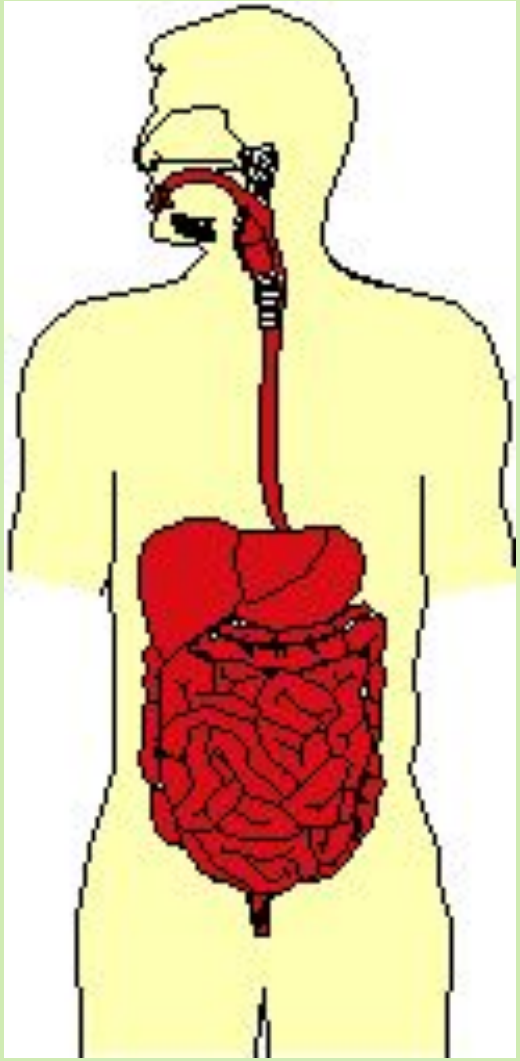


Ферментативный катализ



Субстрат адсорбируется на активных центрах фермента.

Адсорбция



Поглощение сорбентами ядовитых веществ в желудочно-кишечном тракте

Адсорбция

Детоксикация организма:
а) Гемосорбция
б) Лимфосорбция

Адсорбция

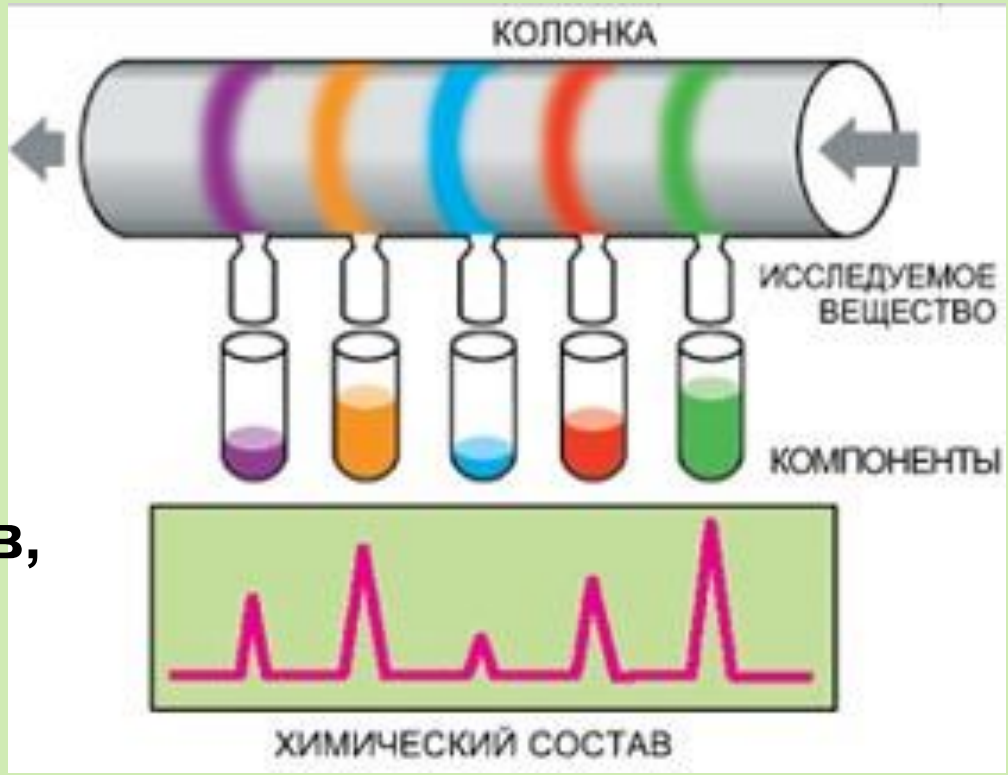
Хроматография:

- разделение смесей аминокислот;

- очистка лекарственных препаратов;

- количественное определение витаминов, гормонов;

- диагностика заболеваний



Медико-биологическое значение темы

- **Большинство лекарственных форм являются дисперсными системами с большой поверхностью: порошки, таблетки, эмульсии, суспензии, мази.**

Медико-биологическое значение темы

- ***Многие процессы фарм. технологии - испарение, сублимация и конденсация, адсорбция, гетерогенный катализ и химические реакции протекают на границе раздела фаз.***

Медико-биологическое значение темы

- ***Вопросы рациональной технологии, стабилизации, хранения, повышения эффективности терапевтического действия лекарств неразрывно связаны исследованиями поверхностных явлений.***

Поверхностные явления. Основные понятия

Поверхностные явления – **это процессы протекающие на границе раздела фаз, обусловленные особенностями состава и строения поверхностей.**

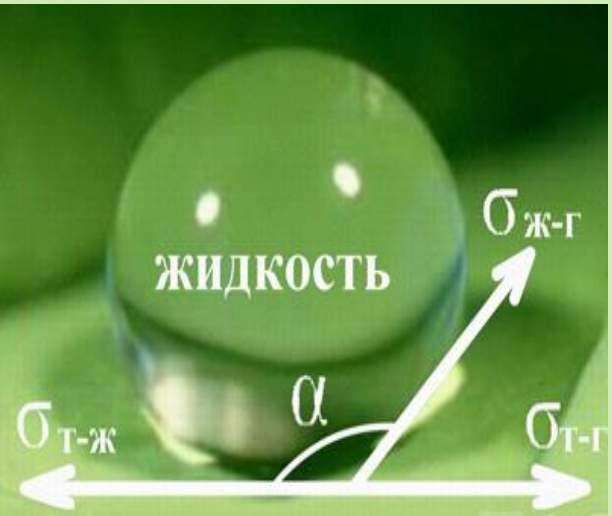
Поверхность раздела фаз **- слой от одного до нескольких молекулярных диаметров, возникающий на границе раздела фаз.**

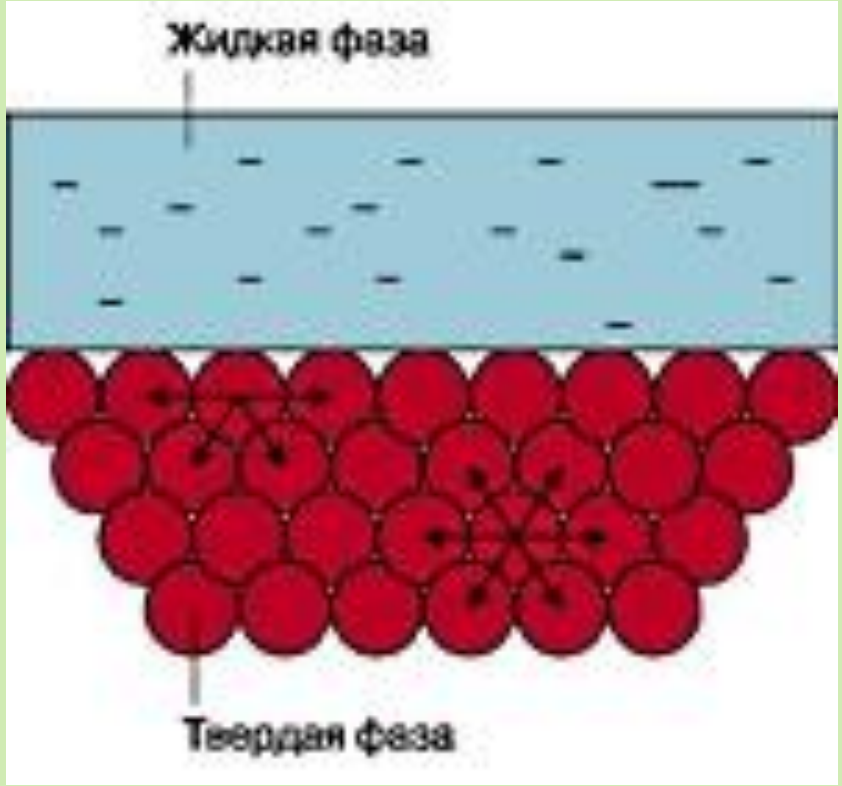
Существует *5 типов:*

Т-Г,

Т-Ж,

Т-Т,





Поверхность раздела фаз характеризуется следующими параметрами:

1. ***Удельная поверхность фазы Sуд.***
2. ***Свободная поверхностная энергия* Gs**
3. ***Поверхностное натяжение σ***

Удельная поверхность фазы $S_{уд}$ **– это величина, равная отношению площади поверхности к её объему или массе.**

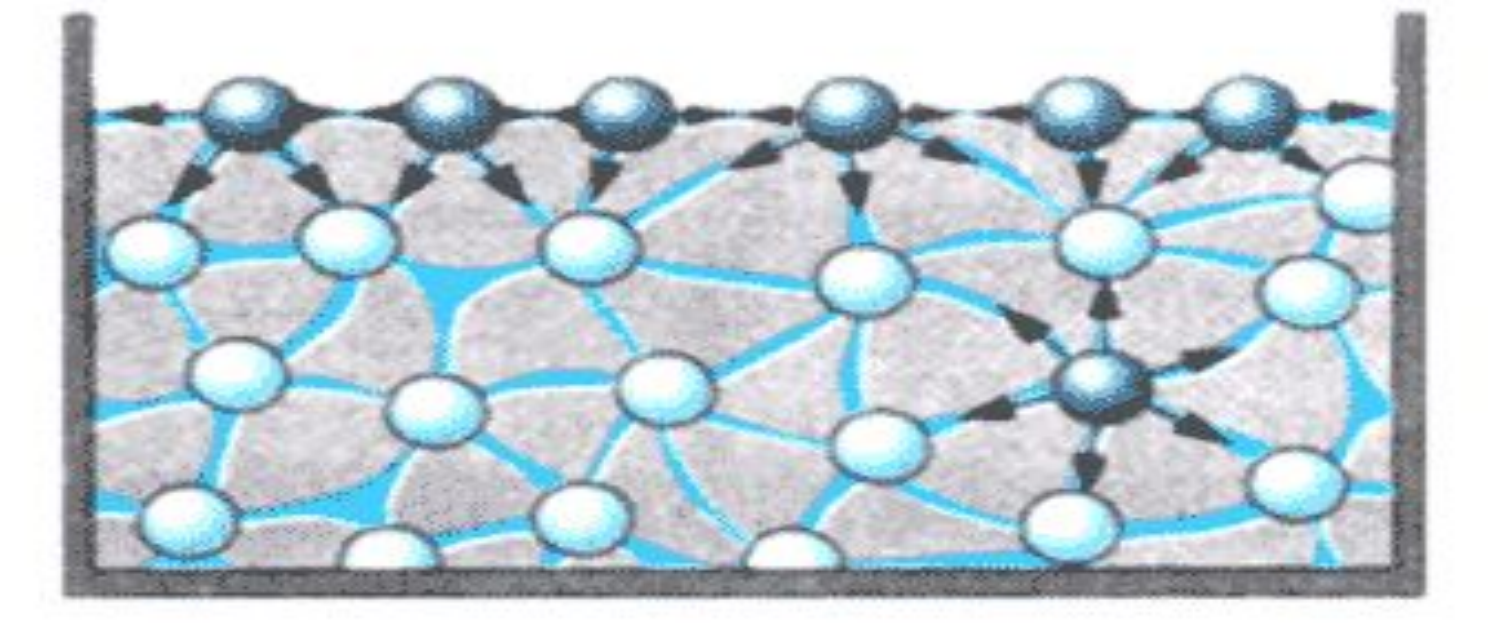
$$S_{уд} = S / V \quad \text{или} \quad S_{уд} = S / m$$

[$м^2/м^3 = 1/м$ или $м^2/кг$]

Она зависит от кривизны поверхности дисперсности фаз.

Поверхностная энергия

Всякая поверхность характеризуется запасом так называемой поверхностной энергии (G_S или F). В эту систему превращается работа, затрачиваемая на образование поверхности раздела. Ее создают некомпенсированные силовые поля частиц поверхностного слоя, которые направлены в окружающую среду.



Поверхностная энергия (G_S) зависит от величины поверхностного натяжения (σ) и площади поверхности (S).

Эта зависимость выражается уравнением:

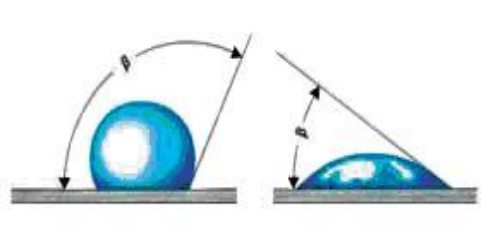
$$G_S = \sigma S$$

где,

G_S - [Дж (н м)],
σ - [н $м^{-1}$],
S - [$м^2$].

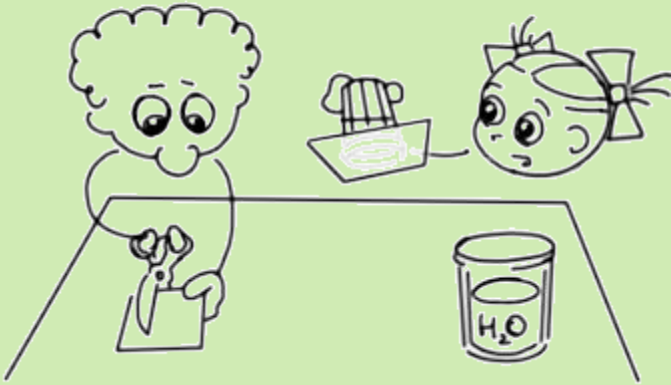
Поверхностное натяжение

В свою очередь, величина поверхностного натяжения определяется изменением энергии Гиббса (ΔG_S), приходящейся на единицу поверхности (ΔS):



$$\sigma = \Delta G_S / \Delta S.$$

<u>Поверхностное натяжение (σ)</u> равно работе, которую нужно совершить для создания единицы поверхности [Дж/м^2].



Факторы влияющие на поверхностное натяжение:

1. природа граничащих фаз
2. температура
3. давление
4. концентрация растворенного вещества

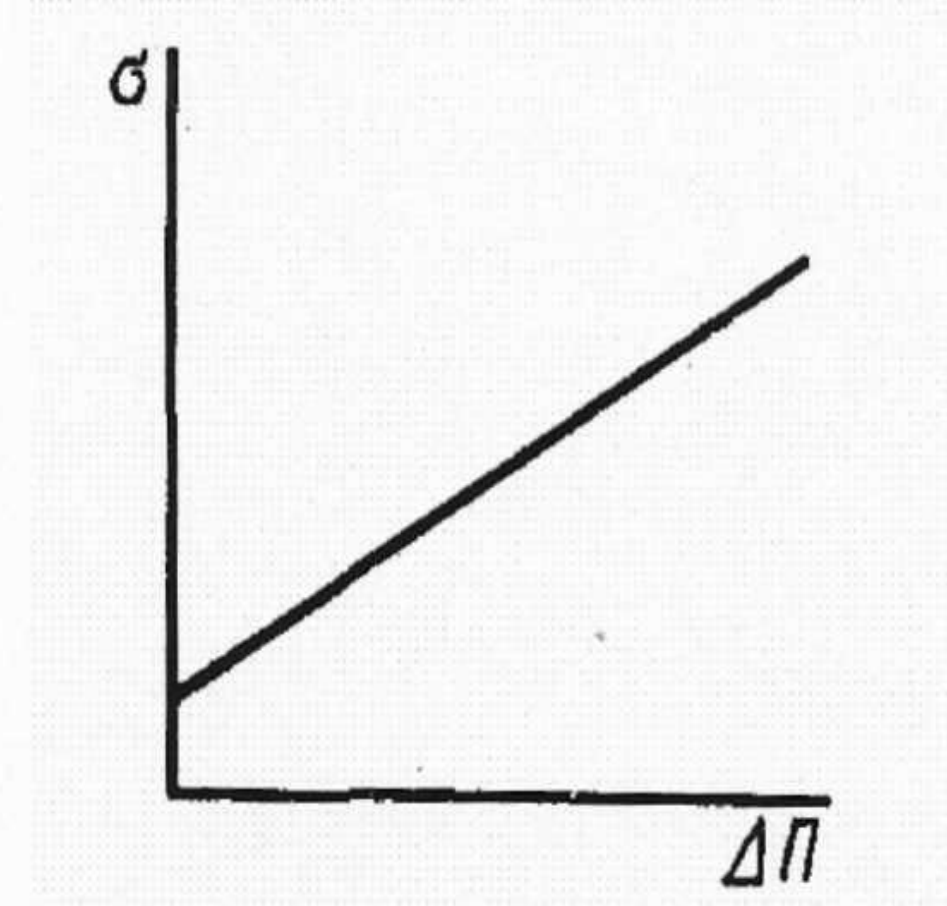
Зависимость поверхностного натяжения от *природы граничащих фаз.*

Правило Ребиндера:

Чем больше разность полярностей фаз (ж-ж, ж-г), тем больше поверхностное натяжение на их границе раздела.

$\sigma(H_2O)$=72,8 Дж/м^2;

σ(сыворотки крови)=45,4 Дж/м^2).

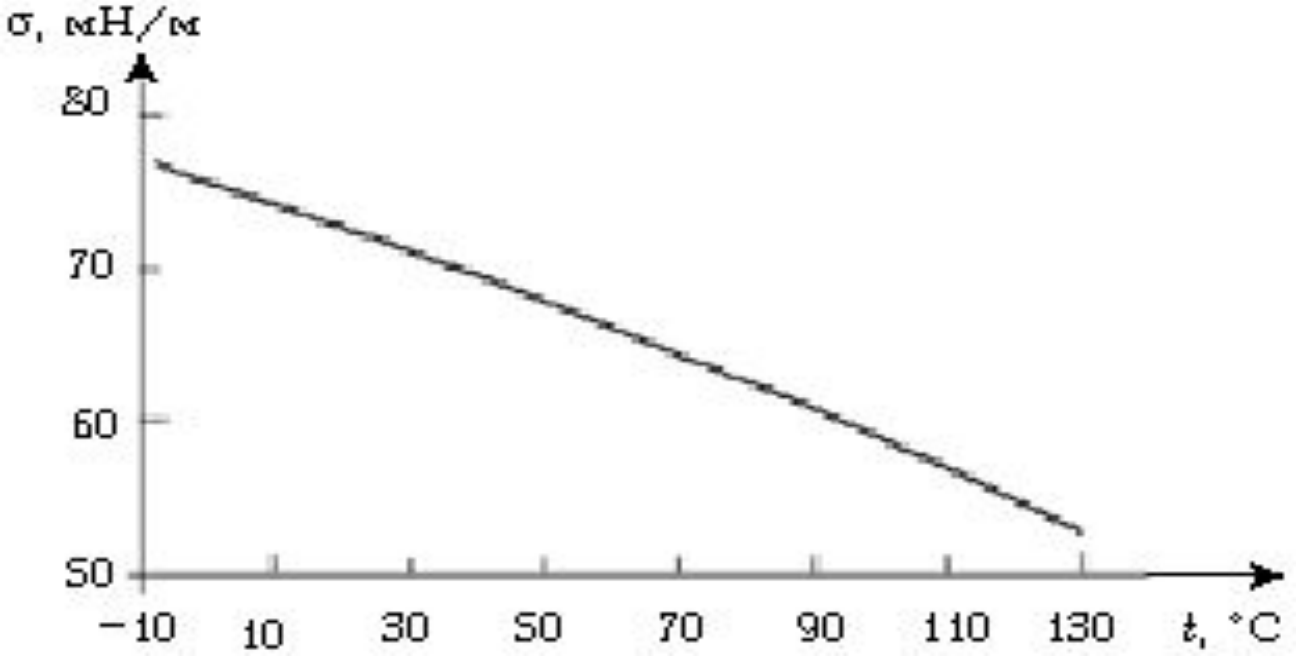


Зависимость поверхностного натяжения от разности полярностей фаз в системе жидкость-жидкость.

Влияние температуры на поверхностное натяжение

С повышением температуры поверхностное натяжение уменьшается.

Температура, при которой поверхностное натяжение обращается в ноль, называется критической. При этом исчезает различие между двумя агрегатными состояниями вещества.



Влияние температуры на поверхностное натяжение

При температурах, далеких от критической зависимость близка к линейной:

$$\sigma = \sigma^0 + \beta(T - T_0),$$

где,

σ и σ^0 – поверхностное натяжение при температуре T и T_0 соответственно.

Поверхностная энергия подчиняется основным законам ТД:

Согласно первому закону ТД:

поверхностная энергия может переходить в химическую, электрическую и свободную энергию Гиббса.

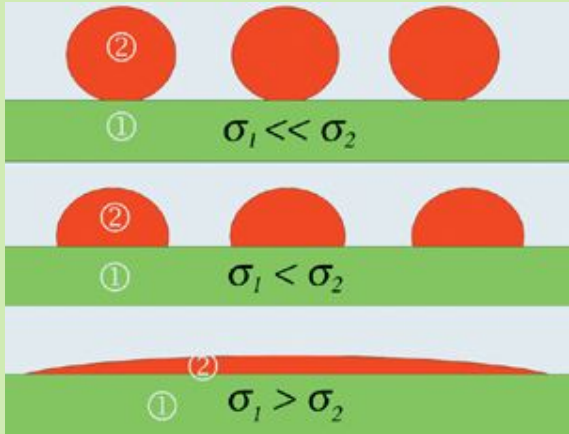
Согласно второму закону ТД:

поверхностная энергия может быть причиной самопроизвольных процессов, определяемых уменьшением энергии Гиббса.

Смачивание

Смачивание **- разновидность адгезии, относящаяся к взаимодействию типа Г-Ж.**

Адгезией **(прилипанием, сцеплением) называют притяжение между разнородными конденсированными телами при их молекулярном контакте.**

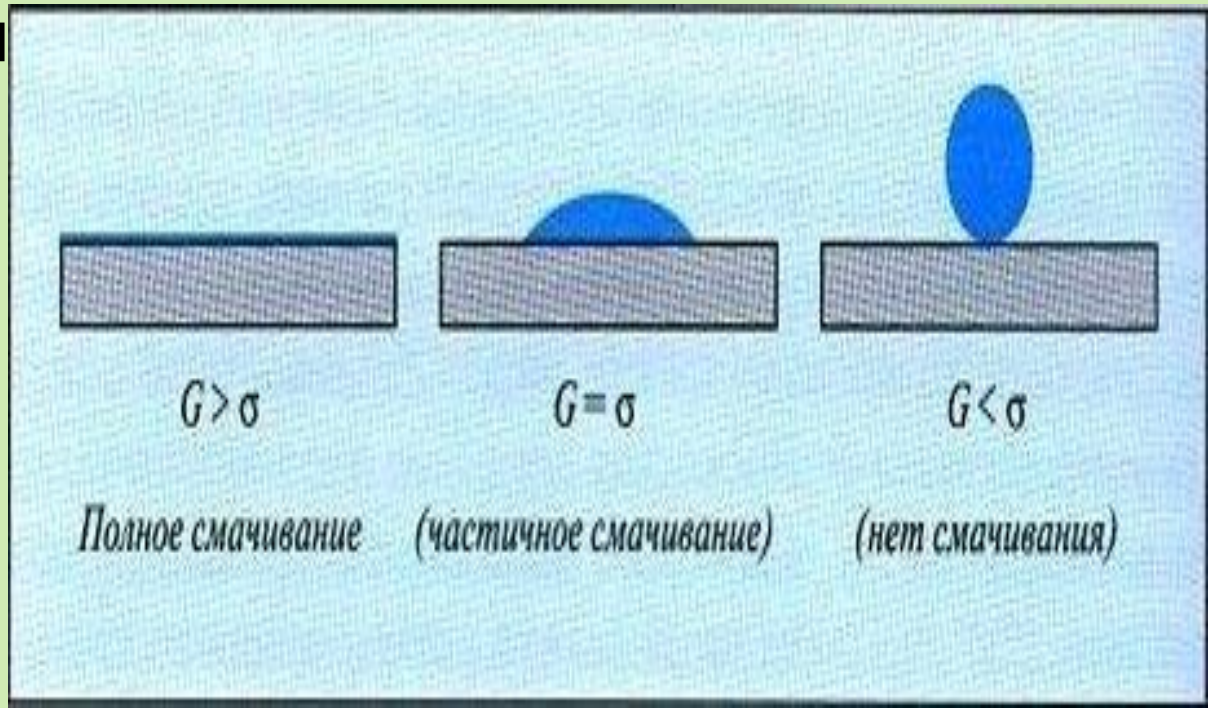


Виды смачивания:

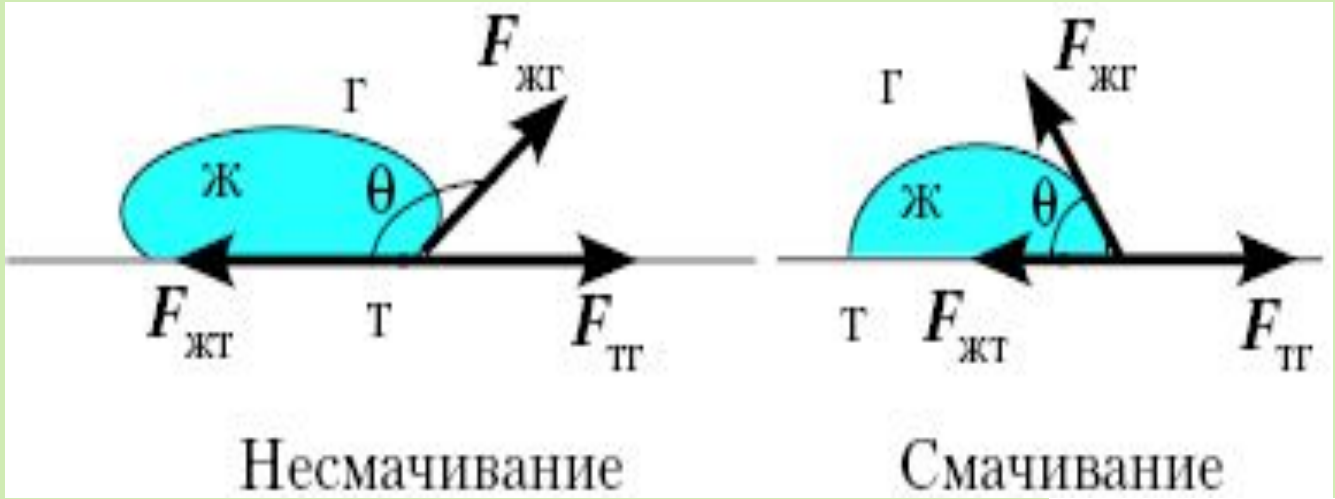
- ***иммерсионное смачивание,*** **имеющее место при полном погружении твердого тела в жидкость; в таком случае в смачивании участвуют две фазы: жидкость и твердое тело;**
- ***контактное смачивание,*** **протекает с участием трех фаз: твердой, жидкой, газообразной (например, капля жидкости на твердой поверхности).**

Контактное смачивание

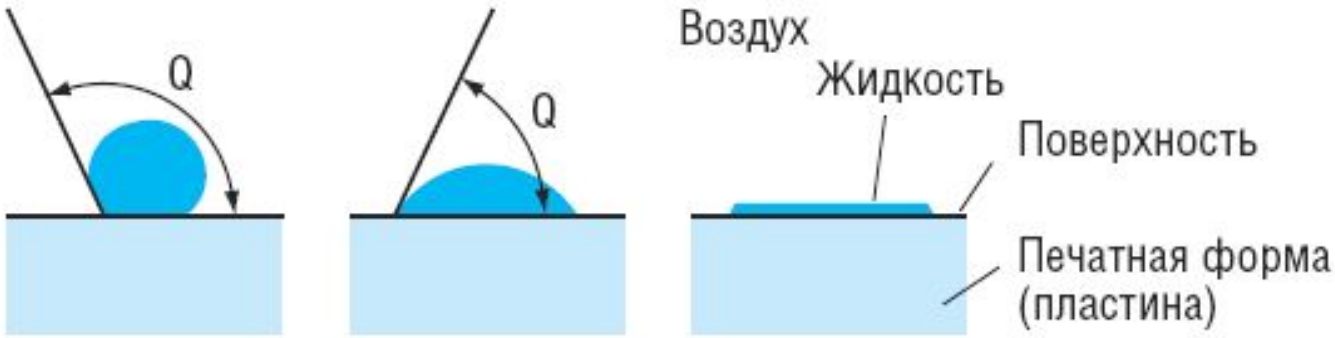
- **Каплю жидкости помещают на твердую поверхность. Капля принимает такую форму, при которой по ее контуру устанавливается равновесие сил поверхностного натяжения.**



- **<u>Количественной мерой процесса смачивания</u> может служить угол, образованный каплей и твердой поверхностью – <u>краевой угол смачивания *Θ*</u>.**



Считается, что жидкость смачивает поверхность, если *Θ* < *90°*.



$Q > 90°$	$90 > Q > 0°$	$Q = 0°$
$\sigma_{тв} < \sigma_{ж}$	$\sigma_{тв} > \sigma_{ж}$	$\sigma_{тв} \gg \sigma_{ж}$
Нет смачивания	Смачивание	Растекание

Q краевой угол

$\sigma_{тв}$ поверхностное натяжение плашки (носителя)

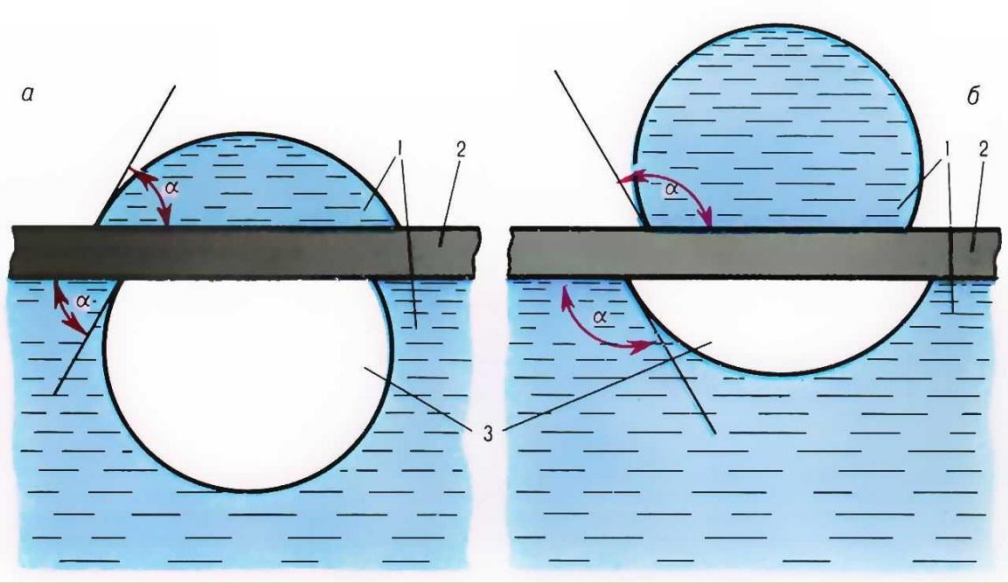
$\sigma_{ж}$ поверхностное натяжение жидкости (воды)

Рис. 2.1-2

Смачивание поверхностей и краевой угол

Контактное смачивание

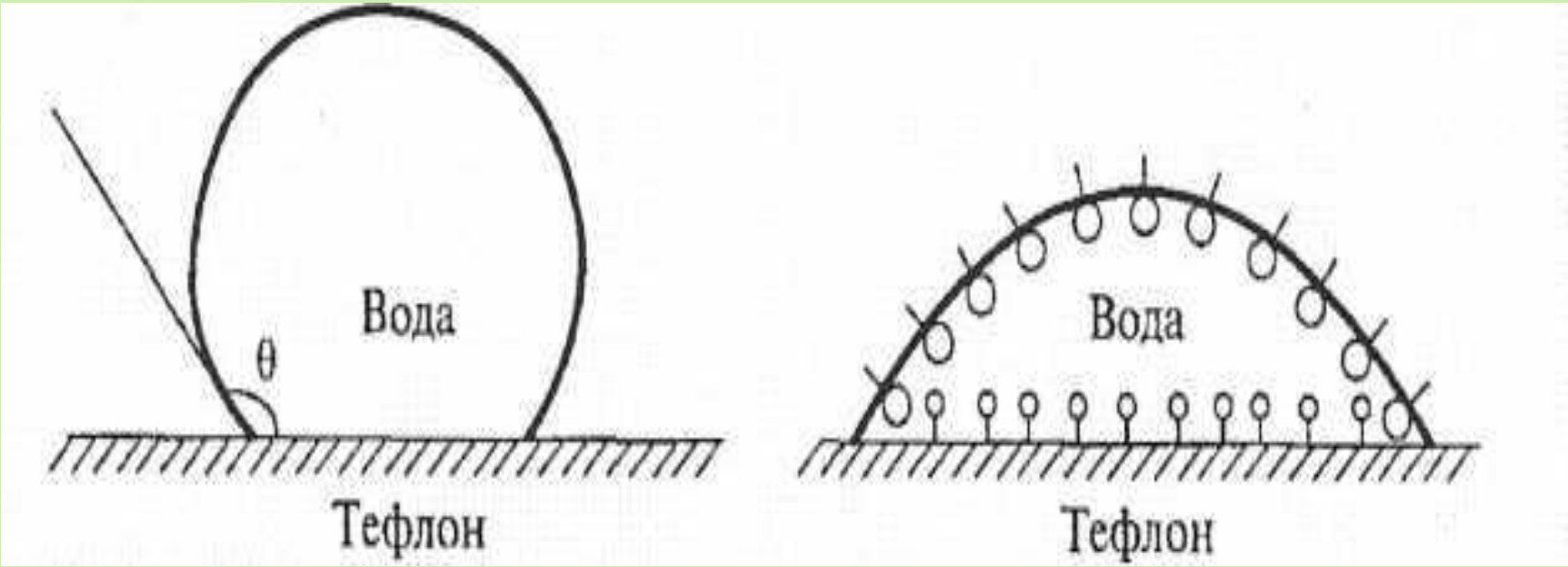
По этому признаку твердые поверхности разделяются на *гидрофильные* - смачиваются водой и другими полярными жидкостями и *гидрофобные* - избирательно смачиваются неполярными жидкостями.



Гидрофильная поверхность

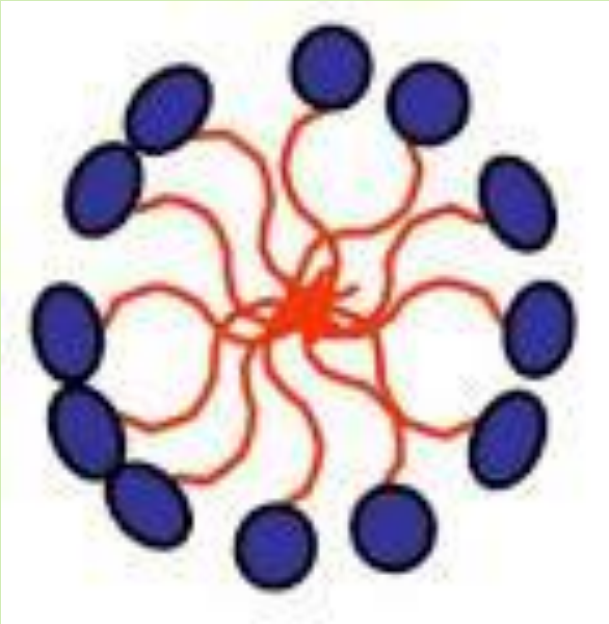
Гидрофобная поверхность

Контактное смачивание



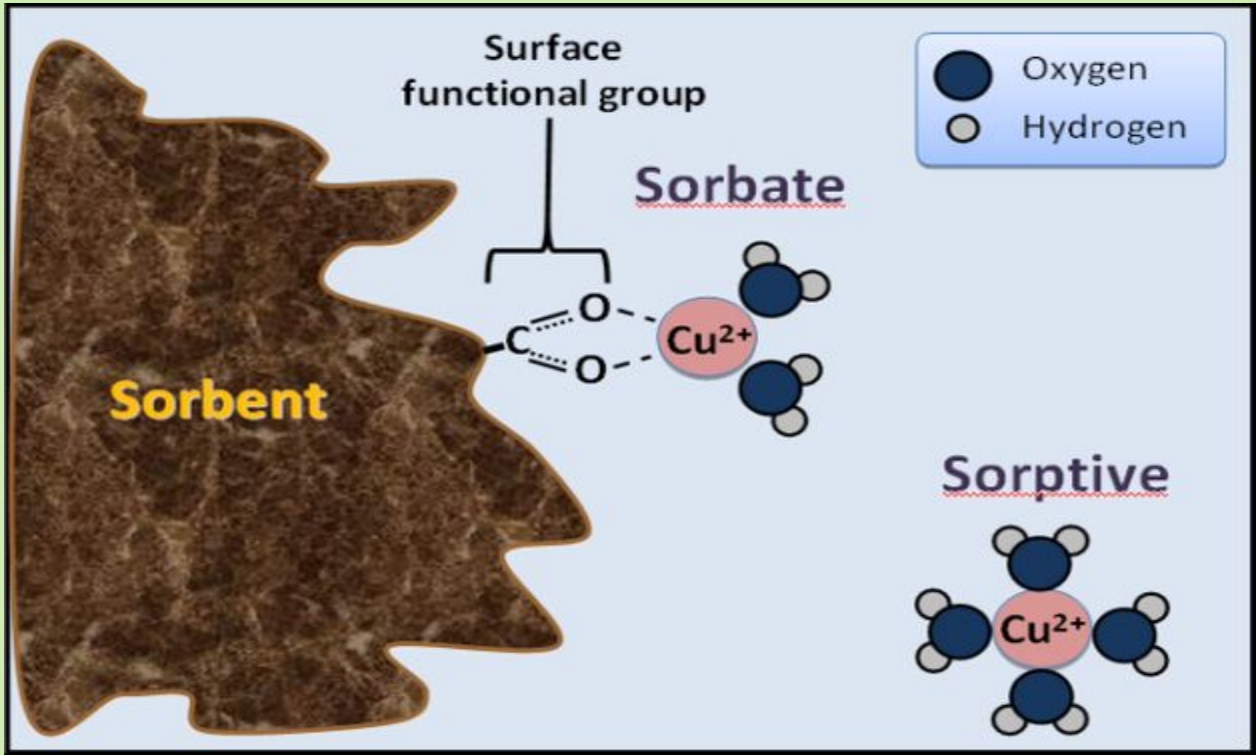
Капля воды на гидрофобной поверхности без ПАВ, и в его присутствии

2. Адсорбция на жидких адсорбентах. Поверхностно-активные вещества.



Сорбция

Уменьшение свободной поверхностной энергии гетерогенной системы может происходить за счет *<u>сорбции</u>* (от лат. *Sorbeo* – поглощаю) различных веществ из окружающей среды.



Сорбция. Основные понятия

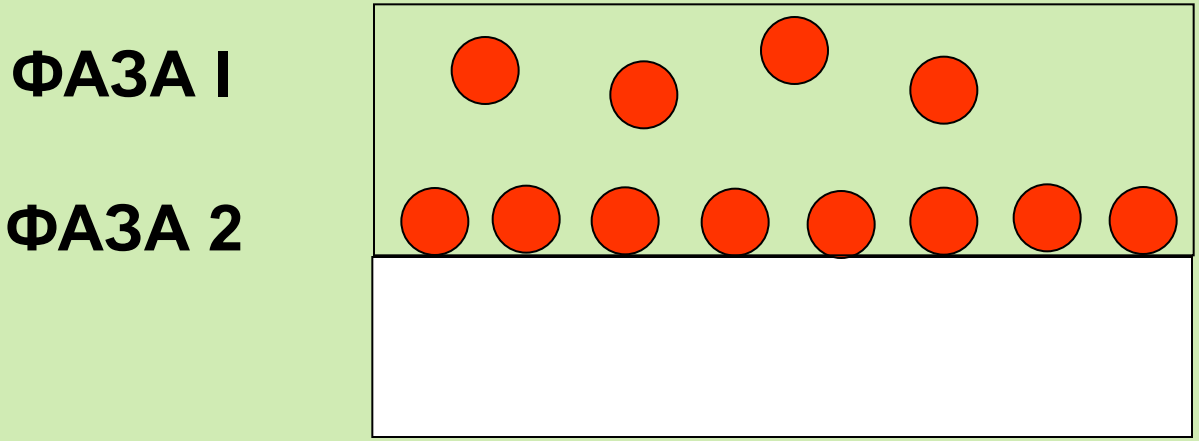
- **Сорбент – поглотитель**
- **Сорбтив (сорбат) – поглощаемое вещество**
- **Сорбция – процесс поглощения одного вещества другим**

Сорбция. Основные понятия

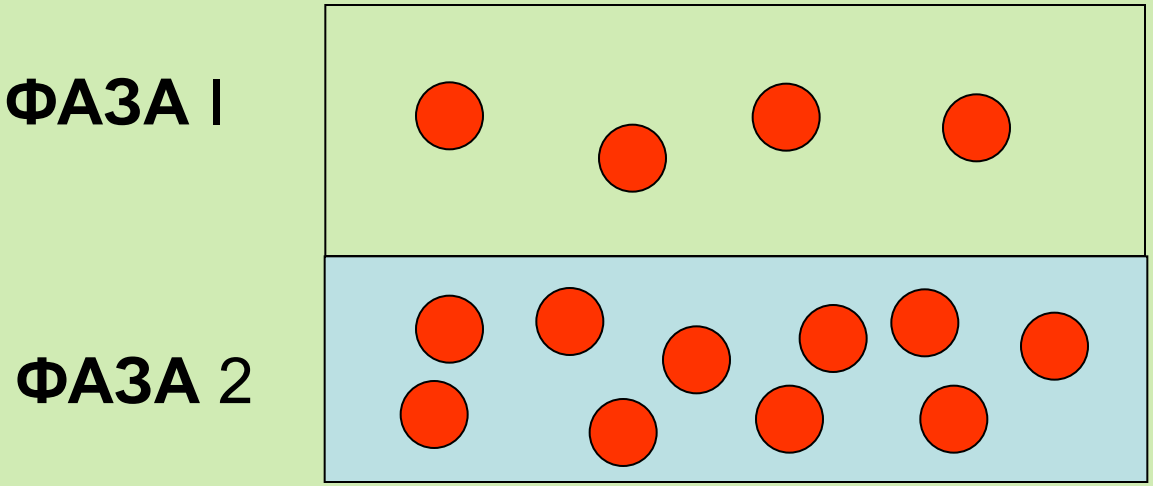
Адсорбция – поглощение поверхностью сорбента.

Абсорбция – поглощение всем сорбентом.

Адсорбция



Абсорбция



Количественные характеристики адсорбционных процессов

Абсолютная адсорбция (А) **- это количество вещества сорбата в поверхностном слое адсорбента толщиной *h*, в расчете на единицу поверхности.**

$$A = n/S = hn/V = hC; \quad [A] = моль/м^2$$

Количественные характеристики адсорбционных процессов

Удельная адсорбция ***(а)*** **- это количество вещества сорбата в поверхностном слое адсорбента, отнесенное к массе адсорбента.**

Она используется в тех случаях, когда затруднительно измерить *S* поверхности.

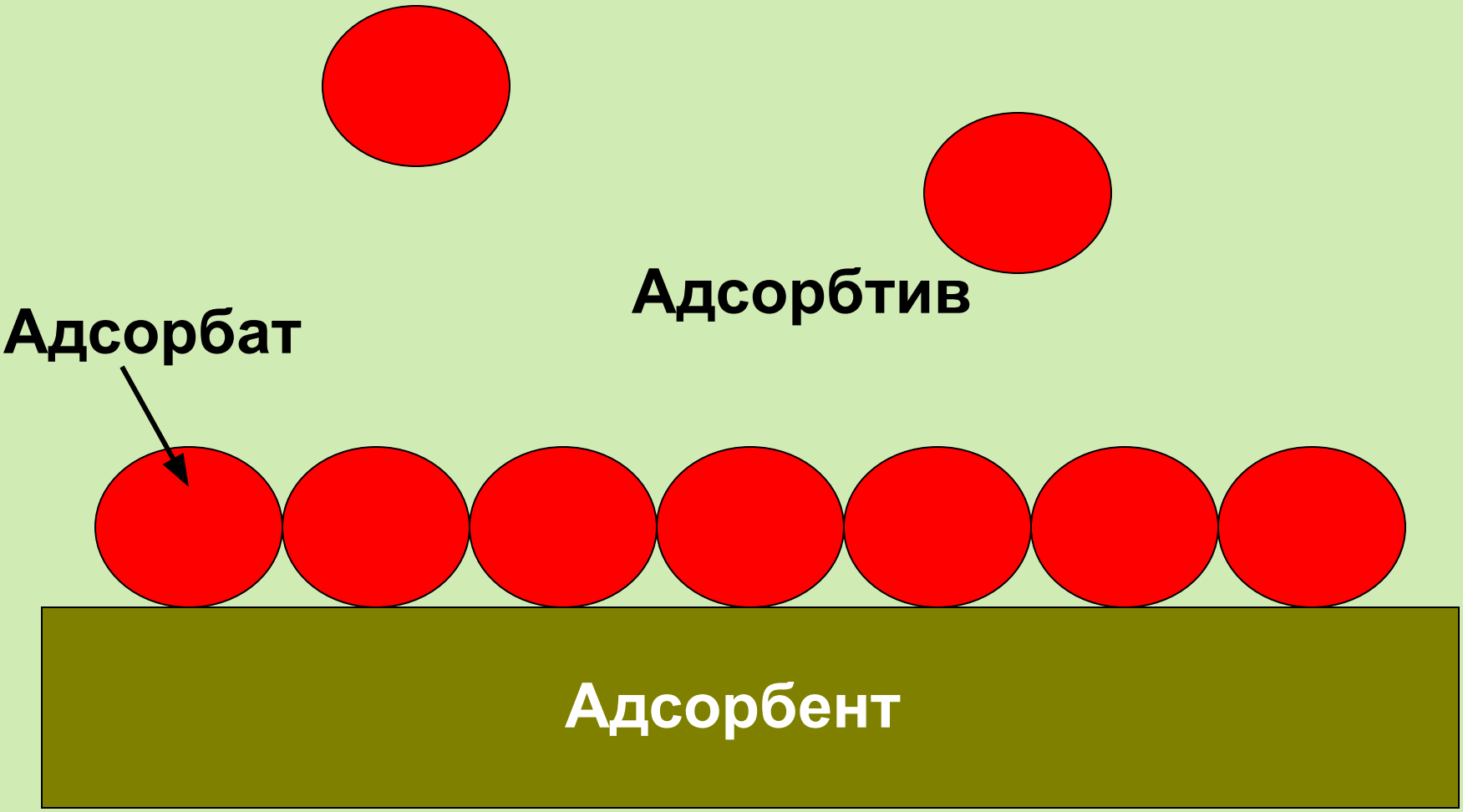
$a = n/m$; $[a]$ = моль/кг

Количественные характеристики адсорбционных процессов

Избыточная адсорбция (Г) **- это избыток сорбата в поверхностном слое, по сравнению с таким же слоем в объемной фазе. [Г] = моль/м^2**

$$\Gamma = \frac{\Delta n}{S} = \frac{h\Delta n}{V} = h\Delta C = h(C_n - C_{оф}) = A - hC_{оф}$$

Процесс адсорбции



Адсорбция характеризуется обратимостью и высокой скоростью.

Процесс обратный адсорбции называется *десорбцией*.

В зависимости от характера взаимодействия частиц сорбента и сорбтива сорбция бывает чисто физическая (за счет сил Ван-дер-Ваальса) и химическая (когда происходит химическое взаимодействие). Химическую сорбцию называют *хемосорбцией*.

Адсорбция на жидких адсорбентах

Адсорбция на жидких адсорбентах встречается в системах: ж – г, ж – ж, ж – т.

Об адсорбционной способности жидких адсорбентов судят либо по величине поверхностного натяжения, либо по величине адсорбции.

Адсорбция на жидких адсорбентах

$$a = (Co - C)\ V/S,$$

где,

a – величина адсорбции (удельная сорбционная емкость) [ммоль м$^{-2}$];

C_o – начальная концентрация адсорбата [ммоль дм$^{-3}$];

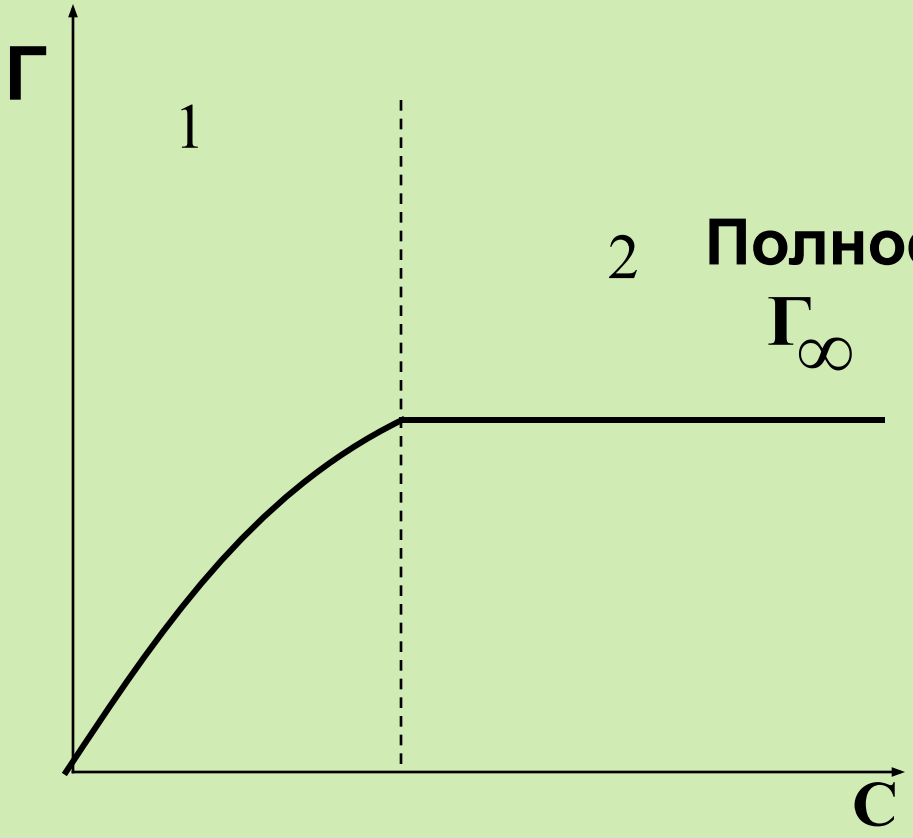
C – равновесная концентрация адсорбата [ммоль дм$^{-3}$];

V – объем жидкой фазы [дм^3];

S – площадь поверхности адсорбента [м^2].

Изотерма избыточной адсорбции Гиббса

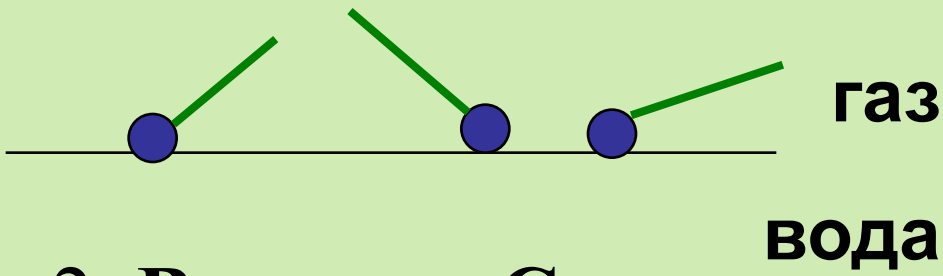
Зависимость величины адсорбции от концентрации адсорбата называют *изотермой адсорбции*.



Полное насыщение поверхности

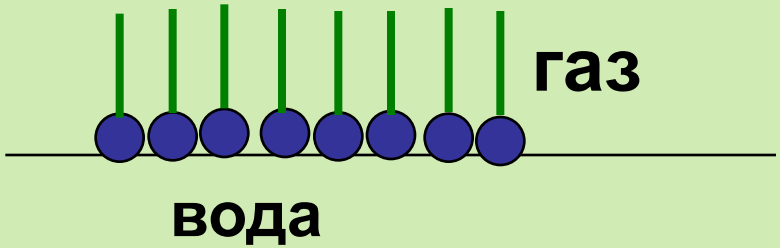
Адсорбция на жидких адсорбентах

С увеличением концентрации адсорбируемого вещества величина адсорбции возрастает и достигает максимального значения при полном насыщении поверхности.



2. Высокие С

«частокол Лэнгмюра»



Уравнение Гиббса

Математически эта взаимосвязь характеризуется уравнением Гиббса:

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

[ммоль м$^{-2}$], где

Г - количество адсорбированного вещества [ммоль/м^2],

С – равновесная молярная концентрация адсорбата [моль/л],

R - универсальная газовая постоянная,

Т – абсолютная температура.

Поверхностная активность

$$g = \frac{d\sigma}{dc}$$

Мера поверхностной активности (g) - способность растворенного вещества изменять поверхностное натяжение.

- **По знаку величины g вещества разделяют на поверхностно-активные (ПАВ), поверхностно-инактивные (ПИВ) и поверхностно-неактивные (ПНВ).**

Адсорбция на жидких адсорбентах

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) обладают низким поверхностным натяжением ($\frac{d\sigma}{dc}$ < 0). Поэтому из уравнения Гиббса следует, что а > 0.

ПАВ вызывают положительную адсорбцию, так как они не растворяются в жидком адсорбенте, а концентрируются в поверхностном слое.

ПАВ: *спирты, органические кислоты, сложные эфиры, белки, холестерол, жиры, липиды, мыла*.

Строение молекулы ПАВ:

Молекула ПАВ состоит из:

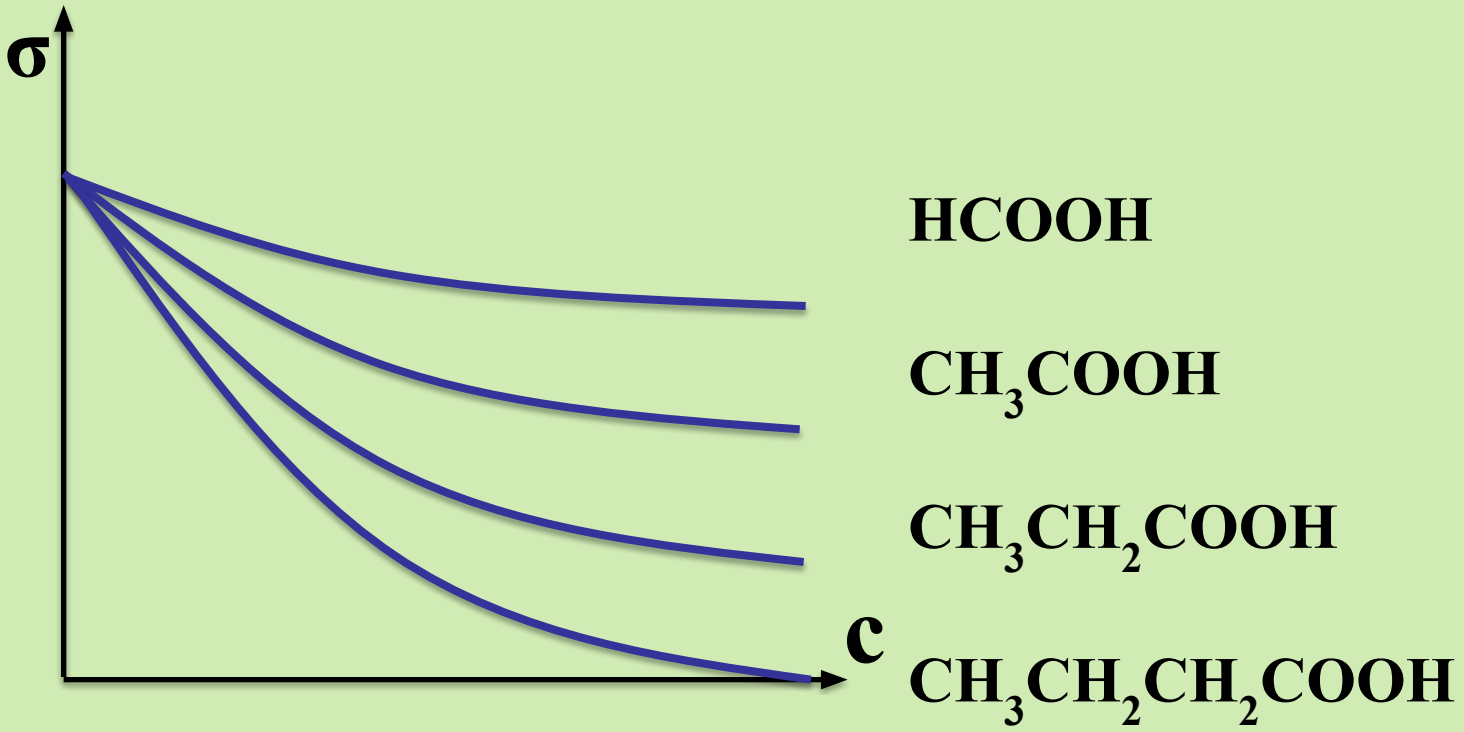
- **неполярной гидрофобной углеводородной группы (“хвост”)**
- **полярной гидрофильной группы (“голова”):**

  -OH, -COOH, -C(O)-O,-NH_2; -SO_3H.

“хвост” “голова”

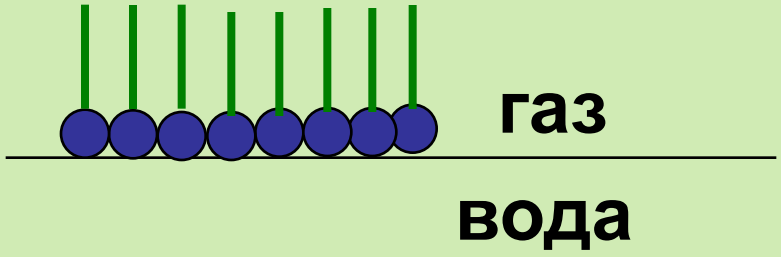
Правило Траубе-Дюкло:

При удлинении цепи на группу -CH_2- в гомологическом ряду способность к адсорбции возрастает в 3,2 раза.

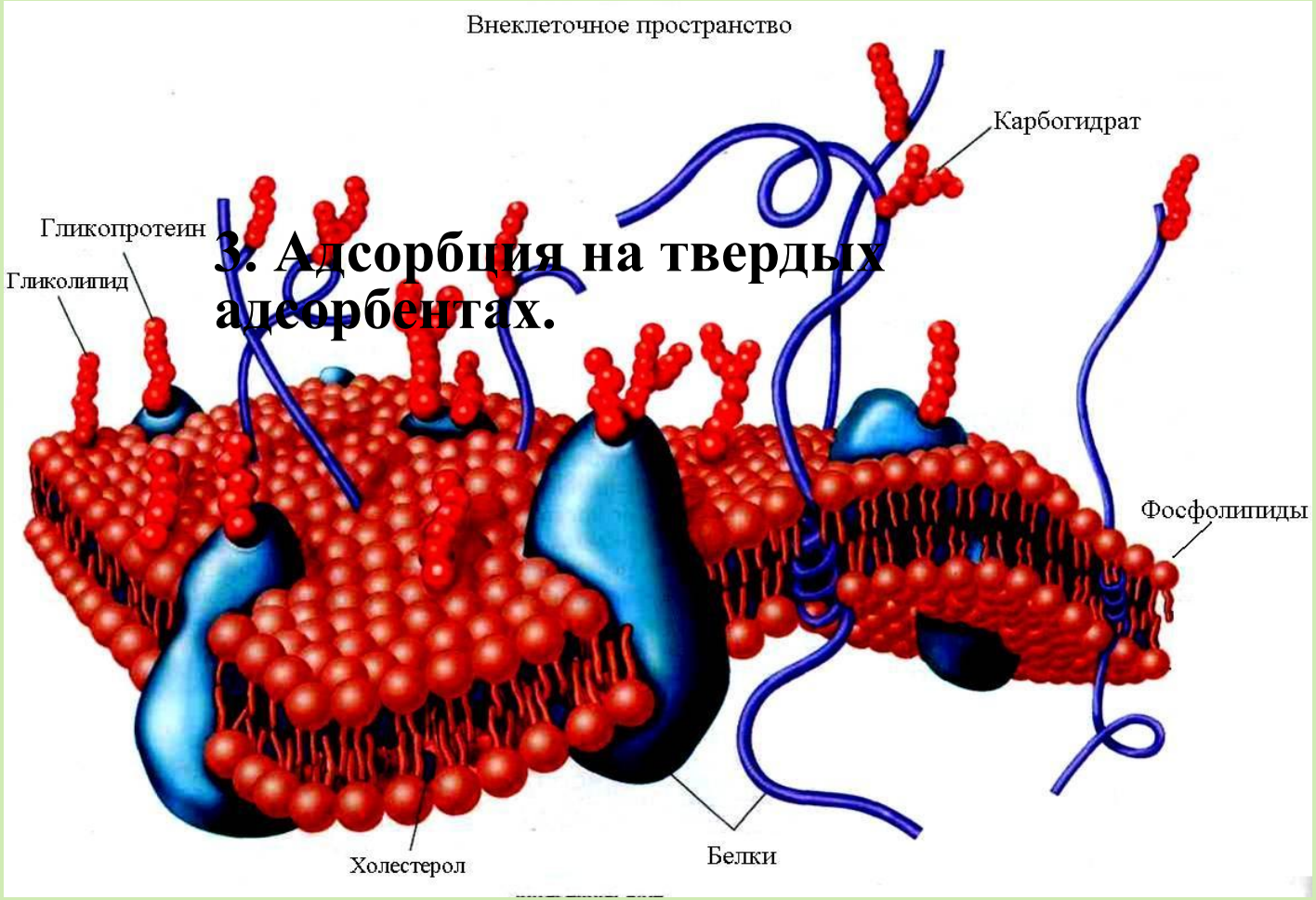


Правило Ребиндера

- **В адсорбционном слое молекулы ПАВ располагаются упорядоченно в соответствии с *правилом Ребиндера*:**
- **На границе раздела полярные группы молекул ПАВ ориентируются в сторону более полярной фазы, а углеводородный радикал – в сторону менее полярной фазы.**

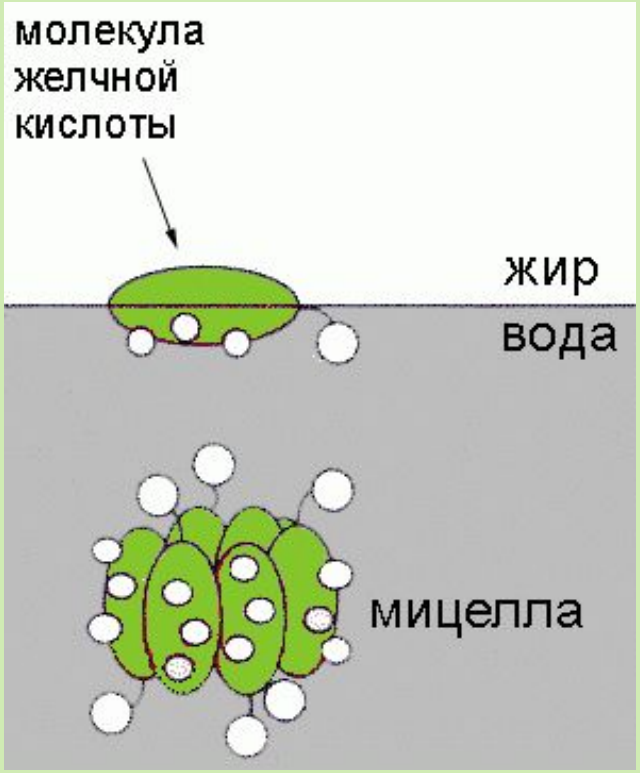


Это свойство молекул ПАВ широко распространено в природе, по этому принципу устроены клеточные мембраны.



3. Адсорбция на твердых адсорбентах.

Например, на процессы усвоения жиров в организме влияют соли желчных кислот, которые, обладая очень низким поверхностным натяжением, являются прекрасными эмульгатарами жиров (жиры в виде эмульсий лучше усваиваются).



ПАВ широко используются в фармации в качестве основы для приготовления мазей, свечей, эмульсий, а также солюбилизаторов.

- **Солюбилизация – растворение органических веществ в углеводородной части ПАВ.**

Это позволяет перевести в водный раствор жирорастворимые вещества.

Поверхностно-инактивные вещества (ПИВ) обладают высоким поверхностным натяжением (> $\frac{d\sigma}{dc}$ 0). Следовательно, а < 0. ПИВ вызывают отрицательную адсорбцию.

Эти вещества распространяются по всему объему сорбента, а не на его поверхности.

К поверхностно-инактивным веществам относятся все неорганические электролиты (кислоты, щелочи, соли) и некоторые органические вещества (муравьиная кислота).

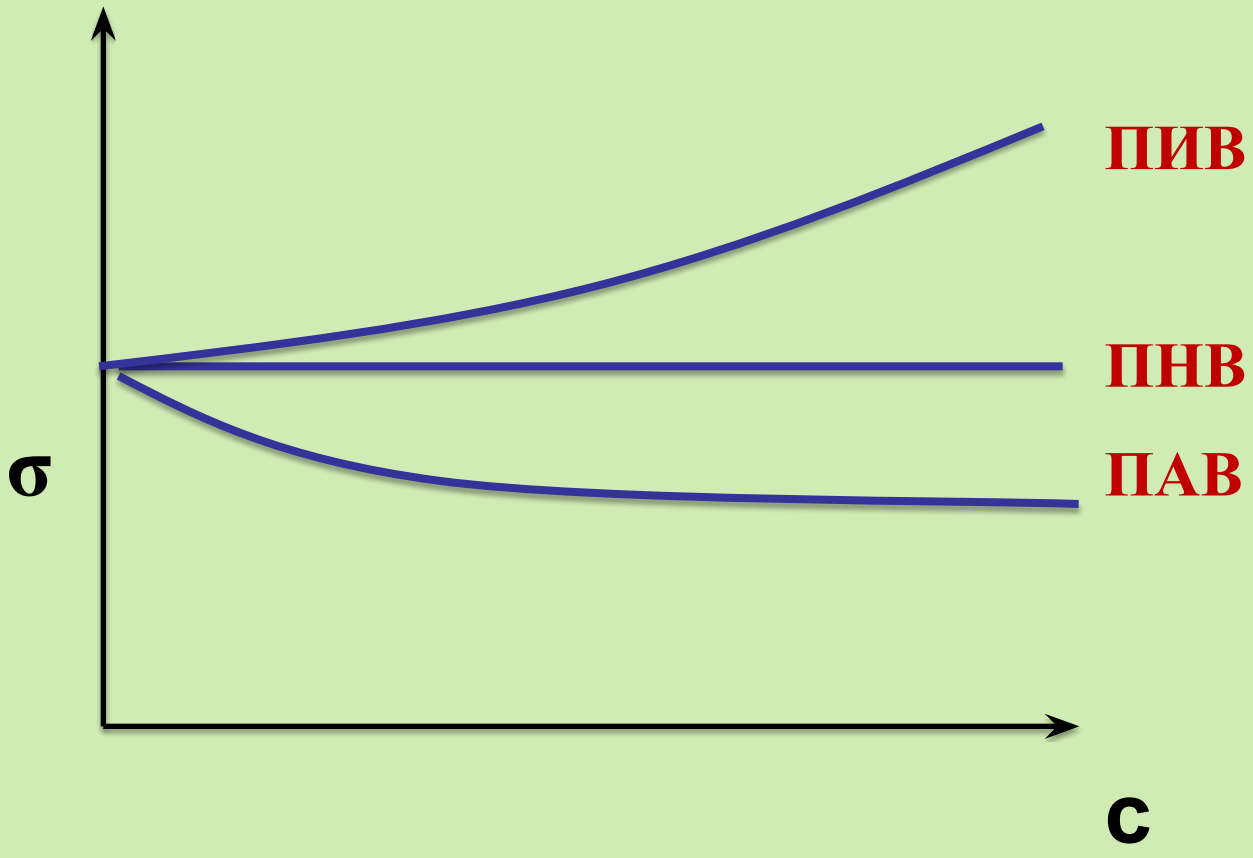
ПАВ, ПИВ, ПНВ

- **<u>Поверхностно-неактивные вещества</u> (ПНВ): не изменяют поверхностное натяжение растворителя.**

» $$\frac{d\sigma}{dc} = 0.$$

- **ПНВ: *сахароза*.**

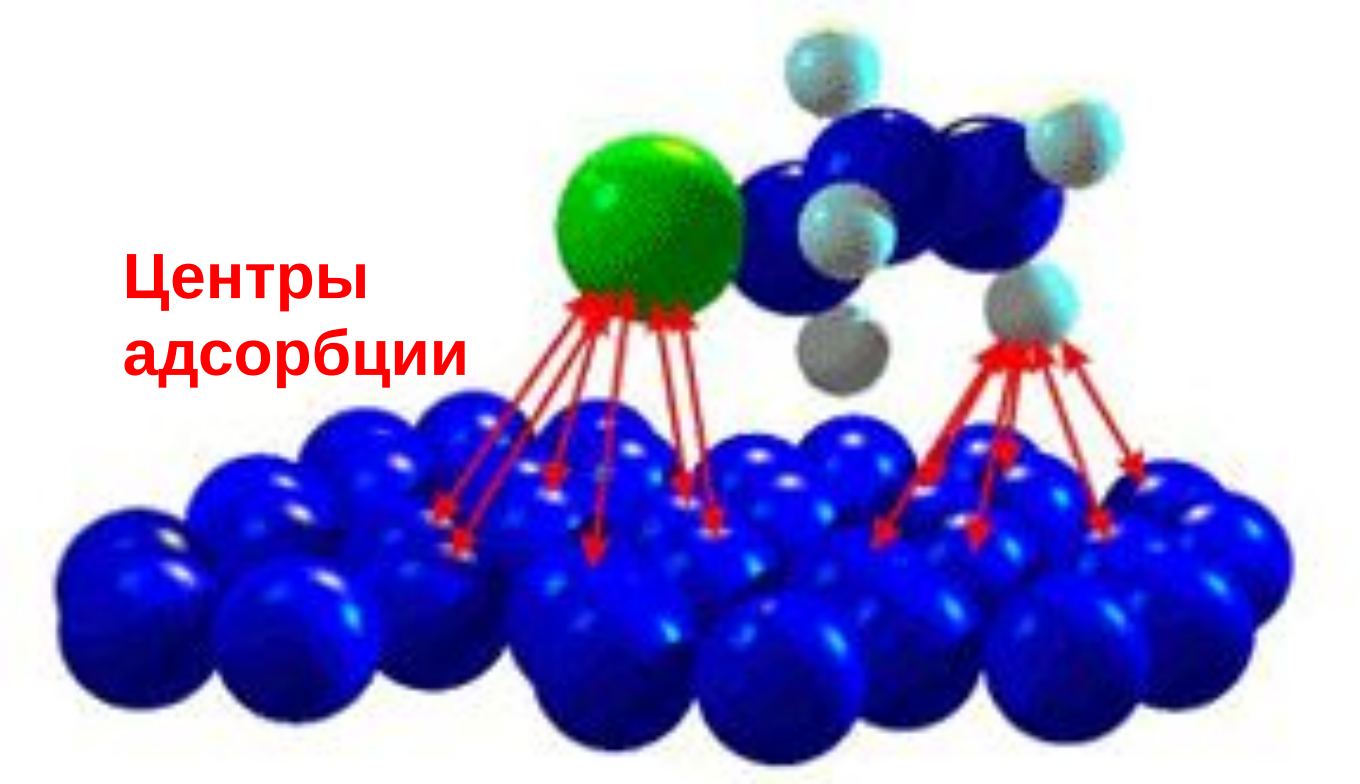
Изотерма поверхностного натяжения



3. Адсорбция на твердых адсорбентах.

Адсорбция на твердых адсорбентах

Адсорбция на твердых адсорбентах встречается в системах: т – г, т – ж.



Адсорбция на твердых адсорбентах

Величина адсорбции для твердых сорбентов рассчитывается по формуле:

$$a = (C_o - C)\,V / m$$, **где**

a – величина адсорбции [ммоль кг$^{-1}$];

C_o – начальная концентрация адсорбата [ммоль дм$^{-3}$];

C – равновесная концентрация адсорбата [ммоль дм$^{-3}$];

V – объем раствора адсорбата [дм^3];

m – масса сорбента [кг].

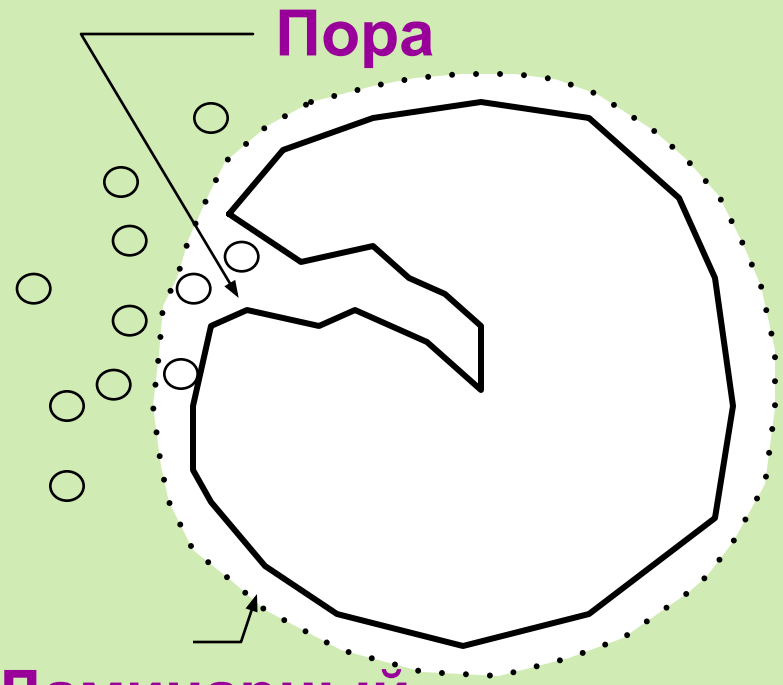
Величина адсорбции зависит от:

1. ***Размера поверхности адсорбента*** (↑ S ↑ Г).
2. ***Температуры*** (↑t ↓Г).
3. ***Типа сорбента*, его сродства к растворителю.**
4. ***Заряда адсорбента и адсорбтива*.**
5. ***Концентрации адсорбтива*.**

Адсорбция на твердых адсорбентах

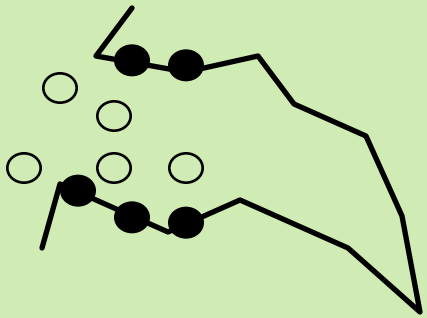
- **Твердые сорбенты делят на *гидрофильные* (глины, силикагели) и *гидрофобные* (угли, графит, тальк, парафин).**
- **По принципу подобия на неполярных адсорбентах лучше адсорбируются неполярные вещества, на полярных – полярные.**
- **Наибольшей сорбционной емкостью обладают сорбенты с большой поверхностью. Сорбенты с размерами пор от 2 до 200 нм (например, углеродные) используют для гемосорбции.**

Адсорбционное равновесие на пористых адсорбентах

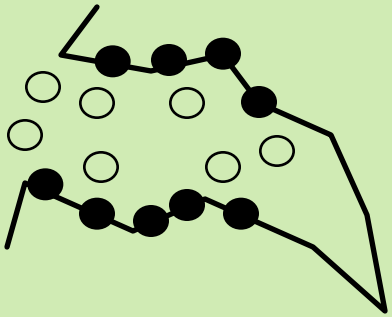


- Адсорбированные молекулы

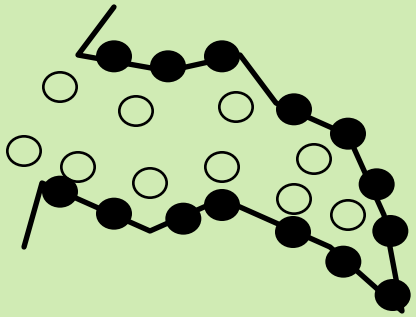
Начало



Позднее



Равновесие



Адсорбция на твердых адсорбентах

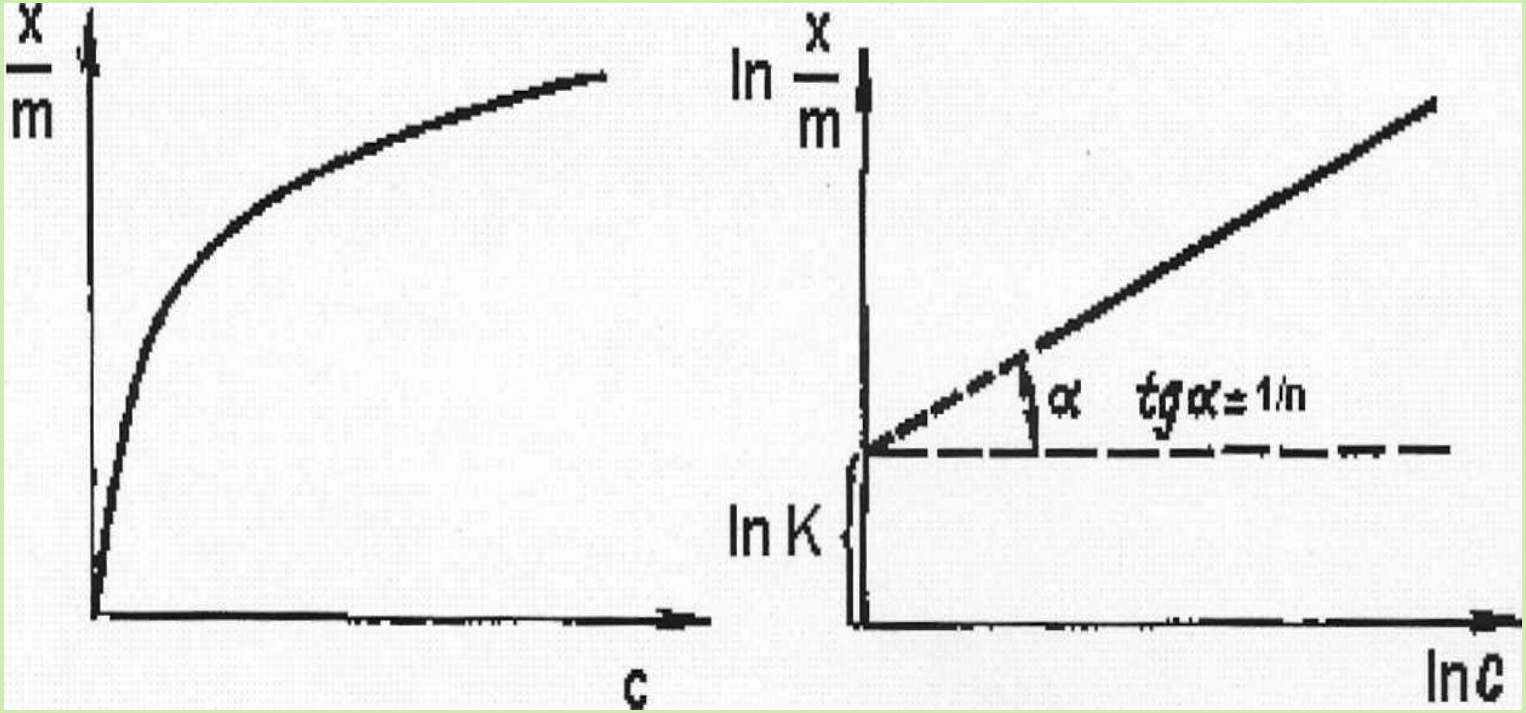
Эмпирическое *уравнение Г. Фрейндлиха:*

$$a = \frac{x}{m} = K \cdot p^{\frac{1}{n}} \qquad a = \frac{x}{m} = K \cdot C^{\frac{1}{n}}$$

Уравнение Фрейндлиха в линейной форме:

$$\ln \frac{x}{m} = \ln K + \frac{1}{n} \ln C$$

Адсорбция на твердых адсорбентах



Изотерма адсорбции Фрейндлиха

Линейная изотерма Фрейндлиха позволяет определить графически константы уравнения *К* и *1/n*. Отрезок оси ординат, отсекаемый прямой, равен *ln К*. По наклону прямой можно вычислить константу *1/n*, которая равна тангенсу угла α.

Адсорбция на твердых адсорбентах

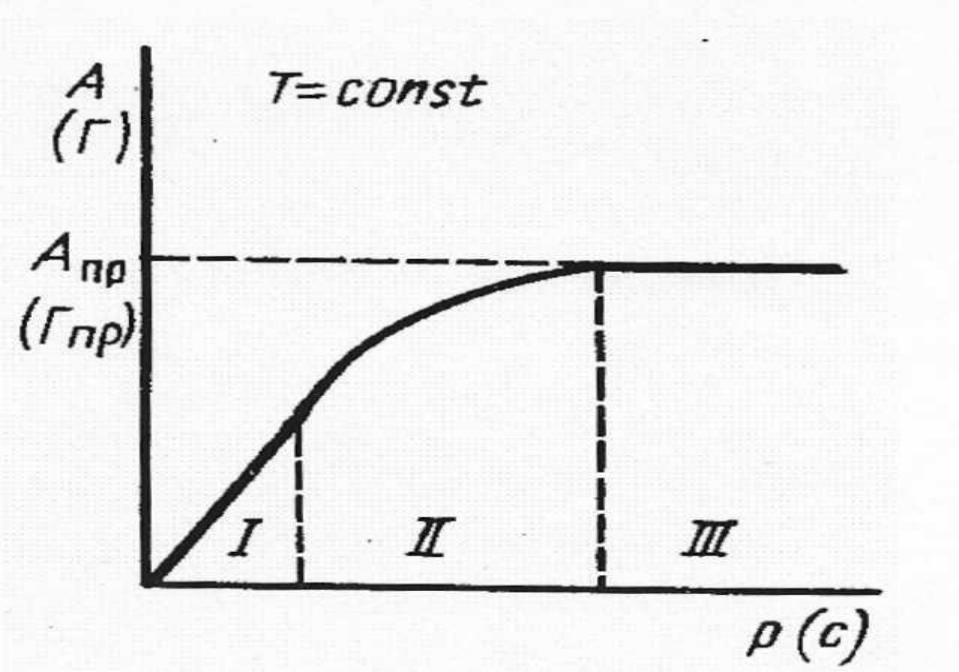
В 1915 г Ленгмюр предложил теорию мономолекулярной адсорбции, которая справедлива для широкого интервала концентраций и для границ раздела, как подвижных (ж - г, ж - ж), так и твердых (т - г, т - ж).

Основные положения теории Ленгмюра:

- Адсорбционные силы подобны «валентным силам» действуют на малых расстояниях.
- Адсорбционной активностью обладает не вся поверхность адсорбента, а лишь определенные активные центры, расположенные на выпуклых участках поверхности.
- Молекулы фиксируются на адсорбционных участках и не взаимодействуют друг с другом.

Адсорбция на твердых адсорбентах

Изотерма адсорбции Ленгмюра: I - начальный линейный участок: при малых концентрациях адсорбция линейно растет, подчиняясь закону Генри; II - параболический участок: описывается уравнением Ленгмюра; III – конечный линейный участок: в области высоких концентраций величина адсорбции не зависит от концентрации.



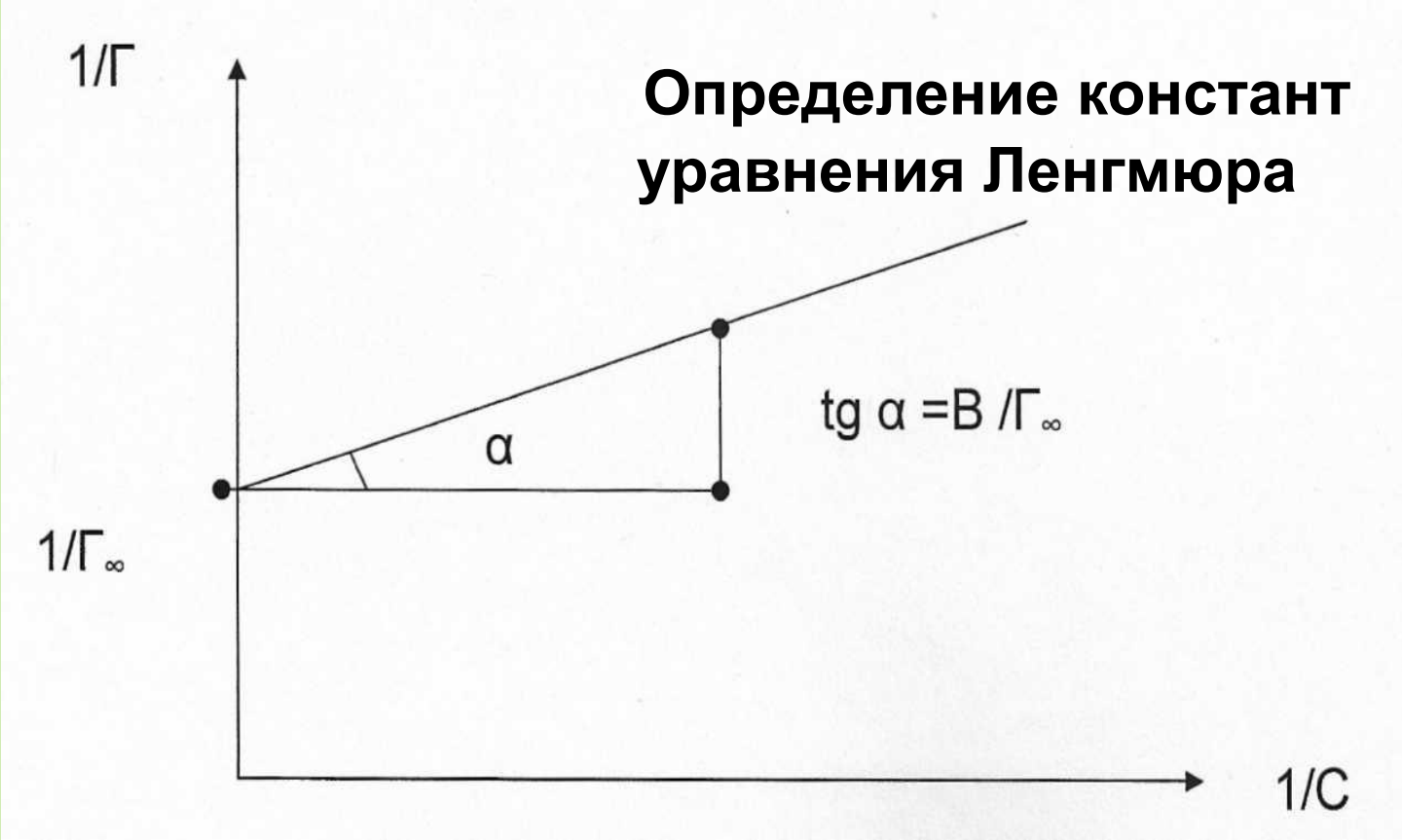
Адсорбция на твердых адсорбентах

Уравнение Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{C}{B + C} \qquad \frac{1}{\Gamma} = \frac{B}{\Gamma_\infty C} + \frac{1}{\Gamma_\infty},$$

где B – константа численно равная концентрации, при которой половина поверхности адсорбента занята молекулами; Γ_∞ - максимальная адсорбция при полном заполнении поверхности мономолекулярным слоем.

Адсорбция на твердых адсорбентах



Изотерма адсорбции

Теория полимолекулярной адсорбции

С. Брунауэр, П. Эммет и Е. Теллер (1935-1940гг.) создали наиболее общую теорию полимолекулярной адсорбции (БЭТ), в которой описание процессов адсорбции увязывается с представлениями и методами статистической физики.

Основные положения теории БЭТ:

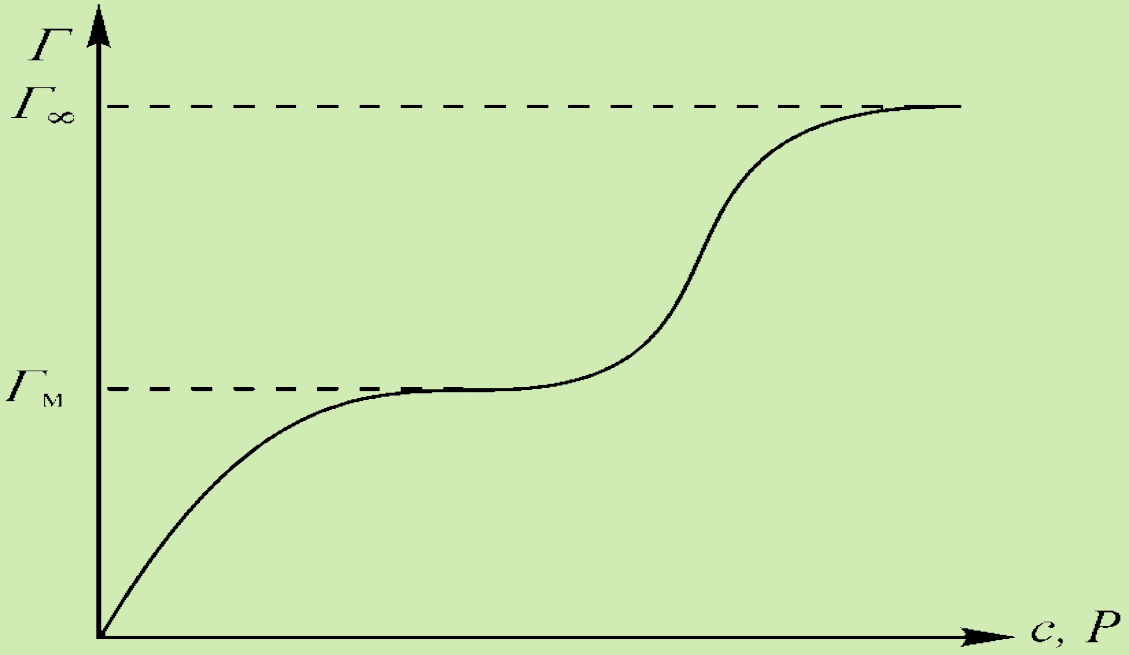
1. На поверхности адсорбента имеется определенное число равноценных в энергетическом отношении активных центров, способных удерживать молекулы сорбата.

2. Взаимодействием соседних адсорбционных молекул пренебрегают.

3. Каждая молекула *1-го* слоя представляет собой центр для адсорбции и образования *2-го* адсорбционного слоя; каждая молекула *2-го* слоя является возможным адсорбционным центром *3-го* и т.д.

Адсорбция на твердых адсорбентах

Часто процесс адсорбции заканчивается образованием на поверхности адсорбента не одного слоя молекул адсорбата, а полимолекулярного адсорбционного слоя.



Изотерма полимолекулярной адсорбции

Уравнение БЭТ

$$\Gamma = \frac{\Gamma_\infty \frac{Cp_S}{p_S}}{(1-\frac{p}{p_S})(1+(C-1)\frac{p}{p_S})}$$

p_S - **давление насыщенного пара при данной температуре;**

$\frac{p}{p_S}$ **- относительное давление пара.**

Уравнение БЭТ в линейной форме

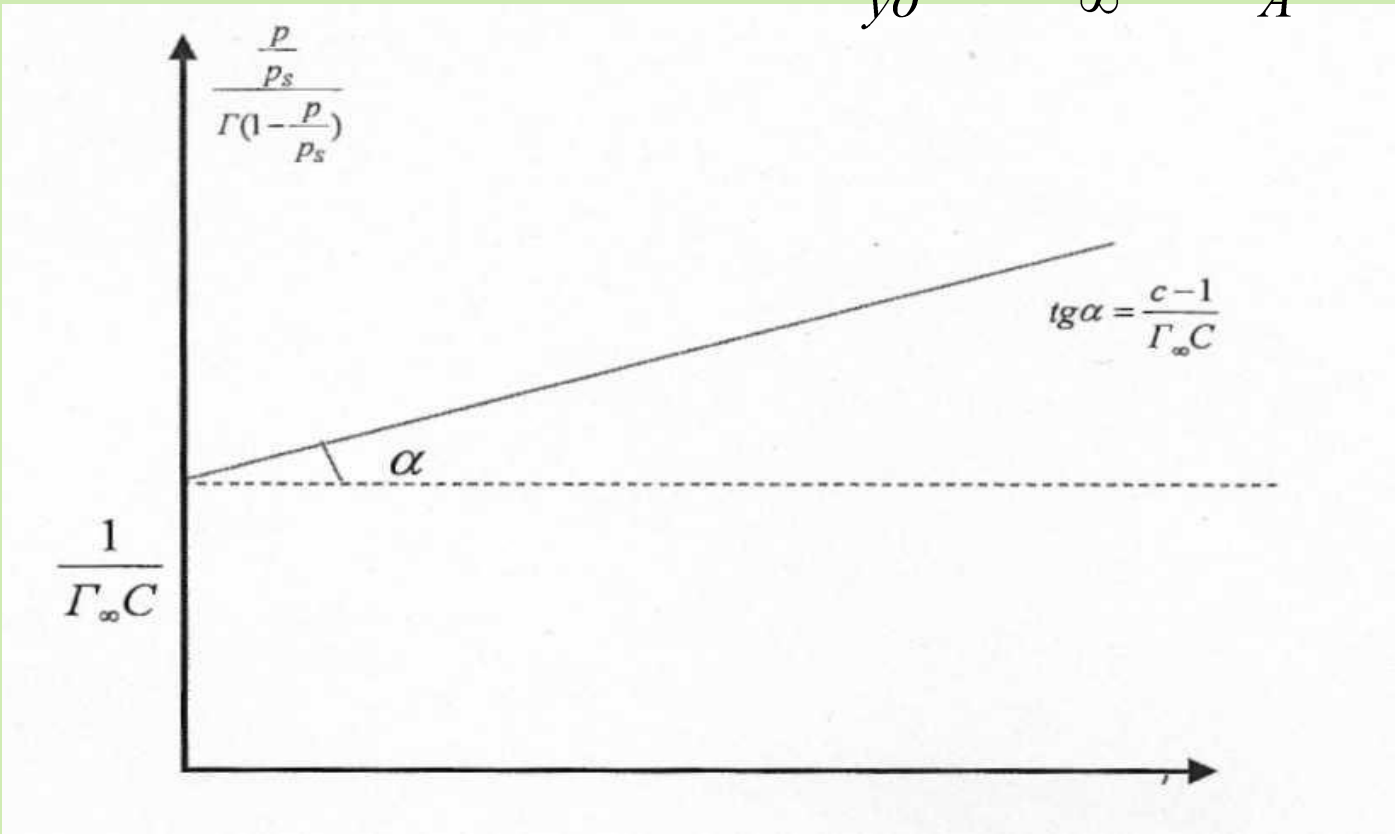
$$\frac{\frac{p}{p_\infty}}{\Gamma(1-\frac{p}{p_\infty})} = \frac{1}{\Gamma_\infty C} + \frac{c-1}{a_\infty C} \cdot \frac{p}{p_S}$$

Используется измерения удельной поверхности адсорбентов, катализаторов, порошков.

Теория БЭТ

Из графика находят Γ_∞, а затем рассчитывают удельную поверхность по уравнению:

$$S_{уд} = \Gamma_\infty \cdot N_A \cdot S_o$$



4. Капиллярная конденсация.

Капиллярная конденсация

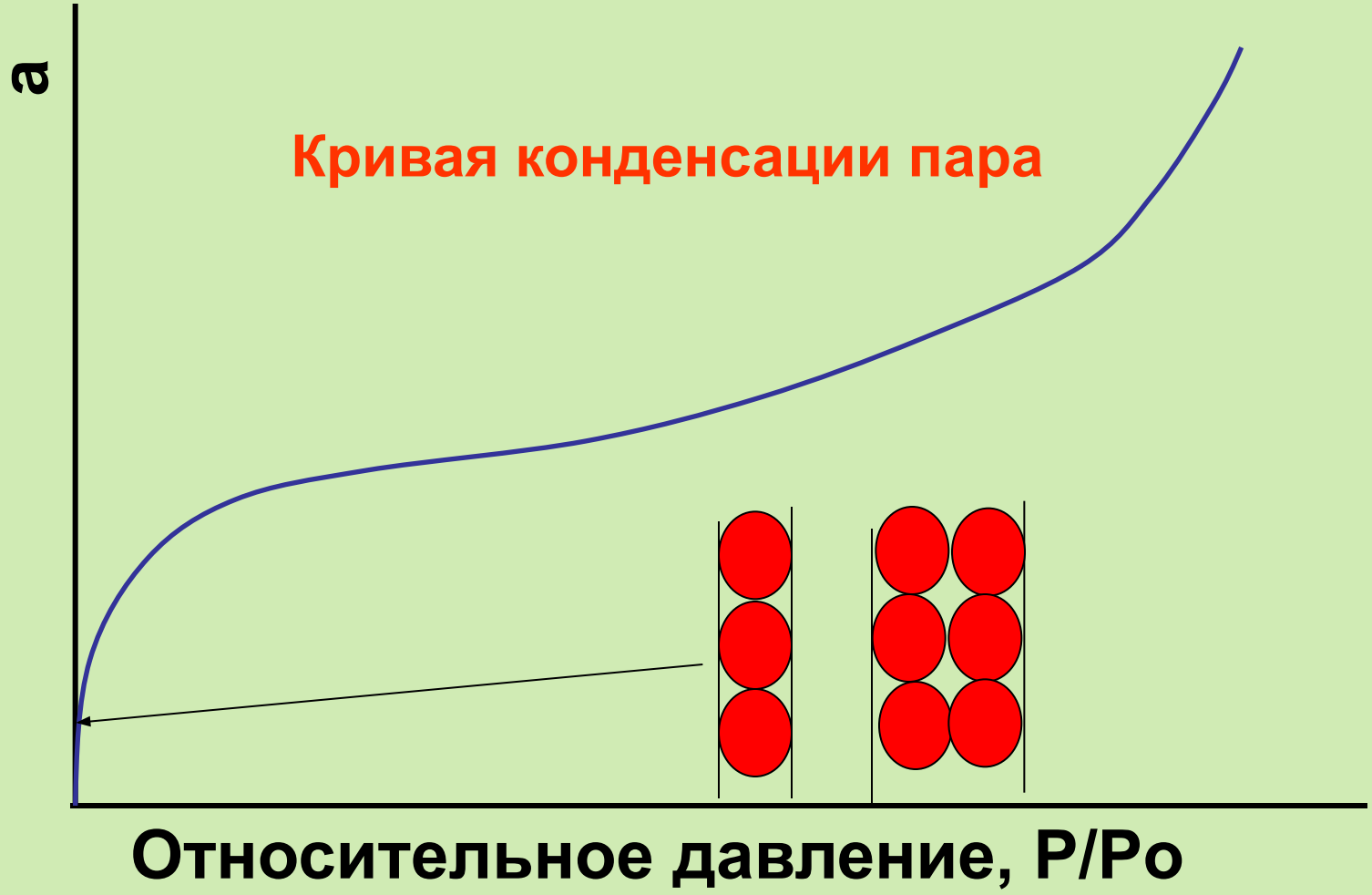
Капиллярная конденсация - сжижение пара в капиллярах, щелях или порах в твердых телах.

Это явление вторичное, так как происходит после адсорбции.

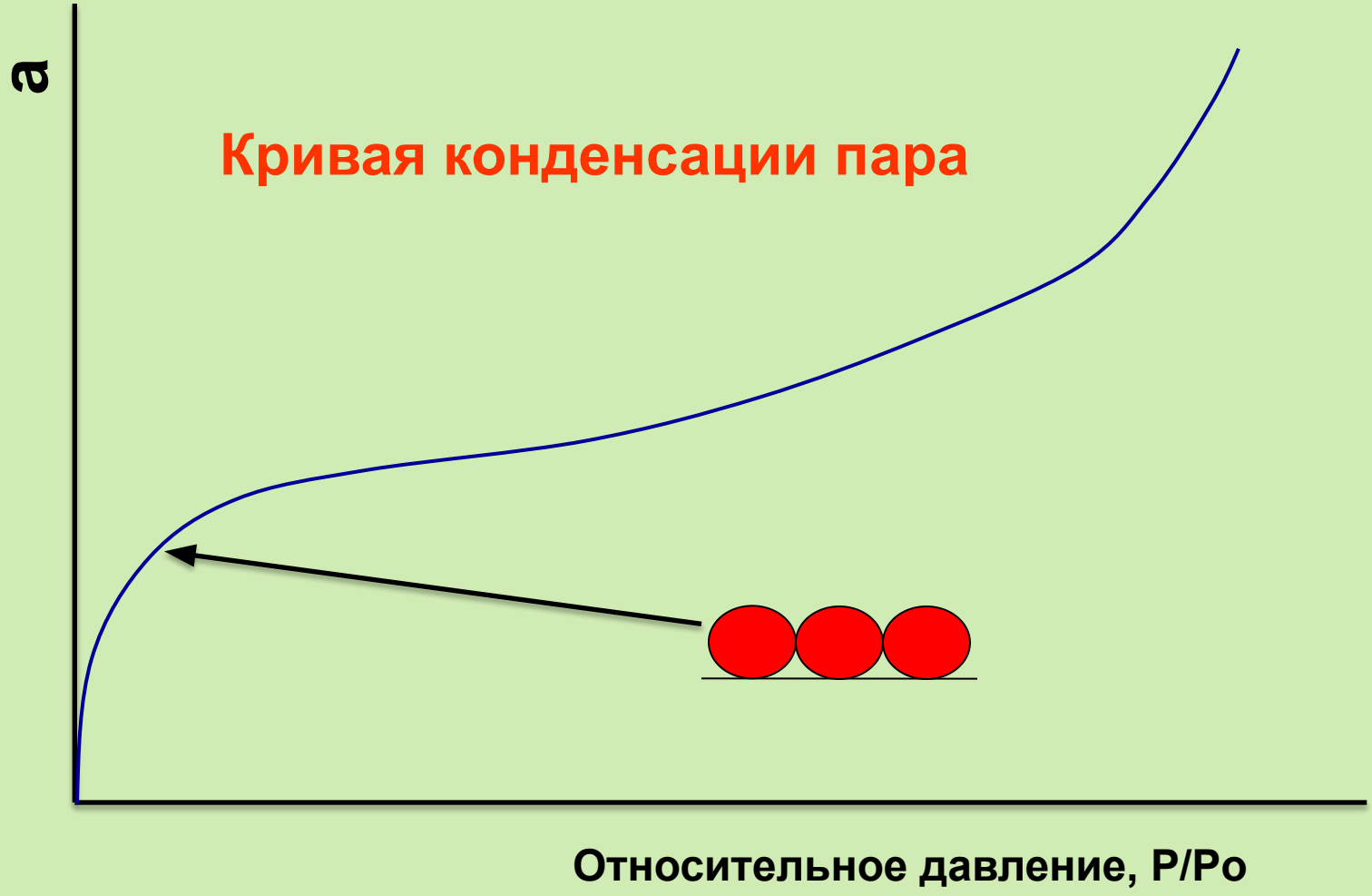
Капиллярная конденсация

- Капиллярная конденсация обусловлена наличием у адсорбента мелких пор. Пары адсорбента конденсируются в таких порах при давлениях, меньших давления насыщенного пара над плоской поверхностью вследствие образования в капиллярах вогнутых менисков.

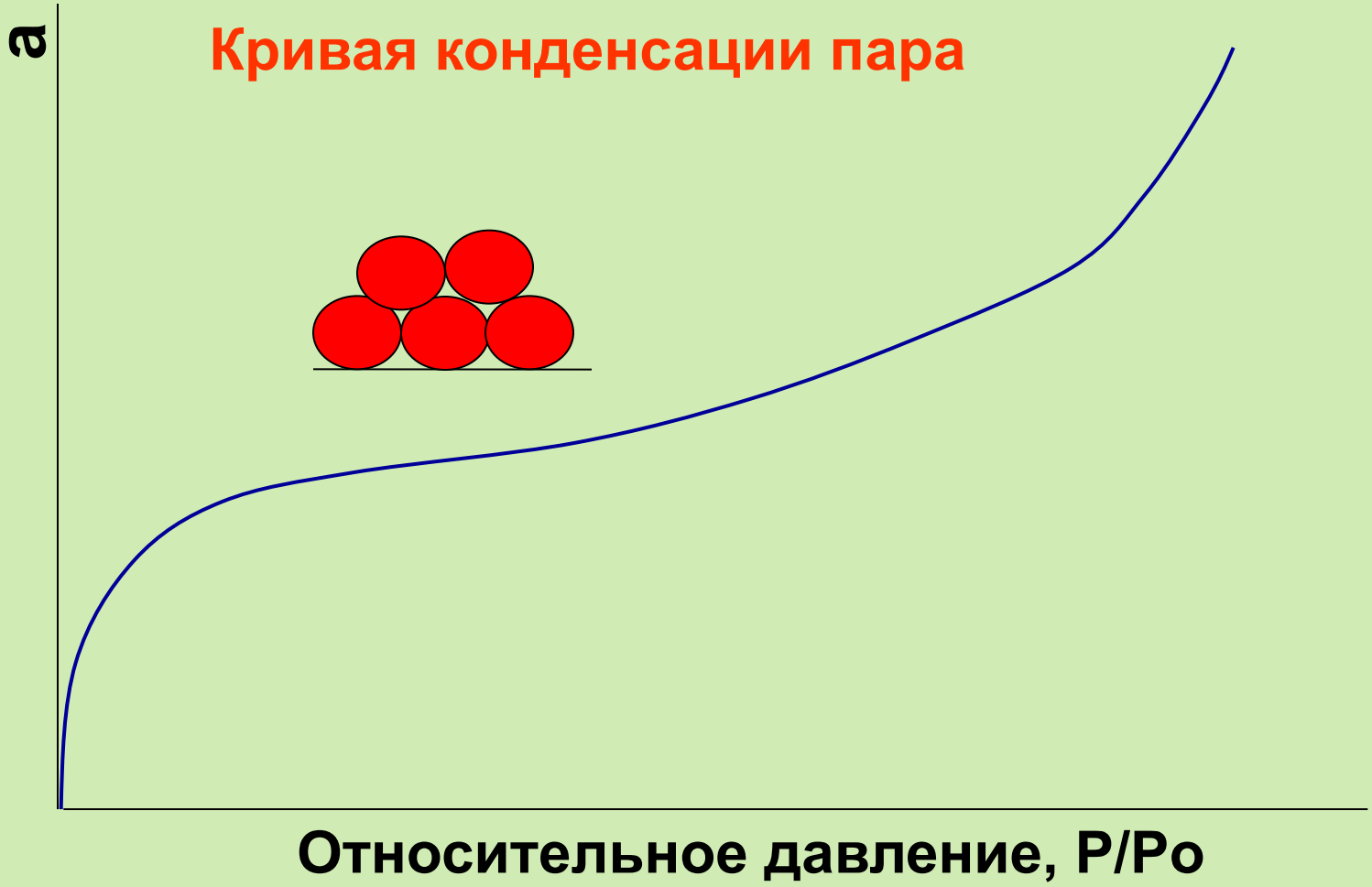
Очень низкое относительное давление (заполнение микропор)



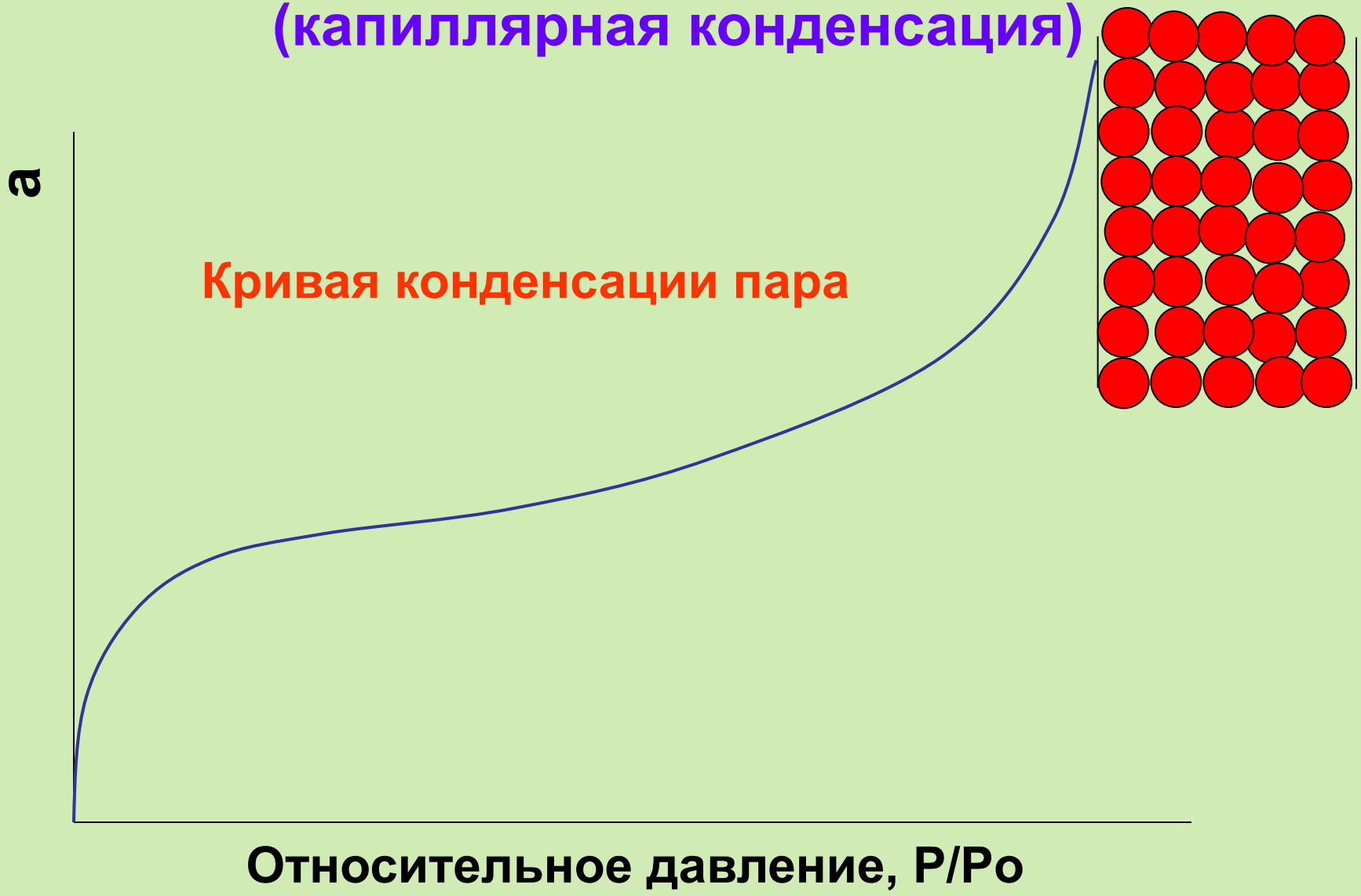
Низкое относительное давление (монослой)



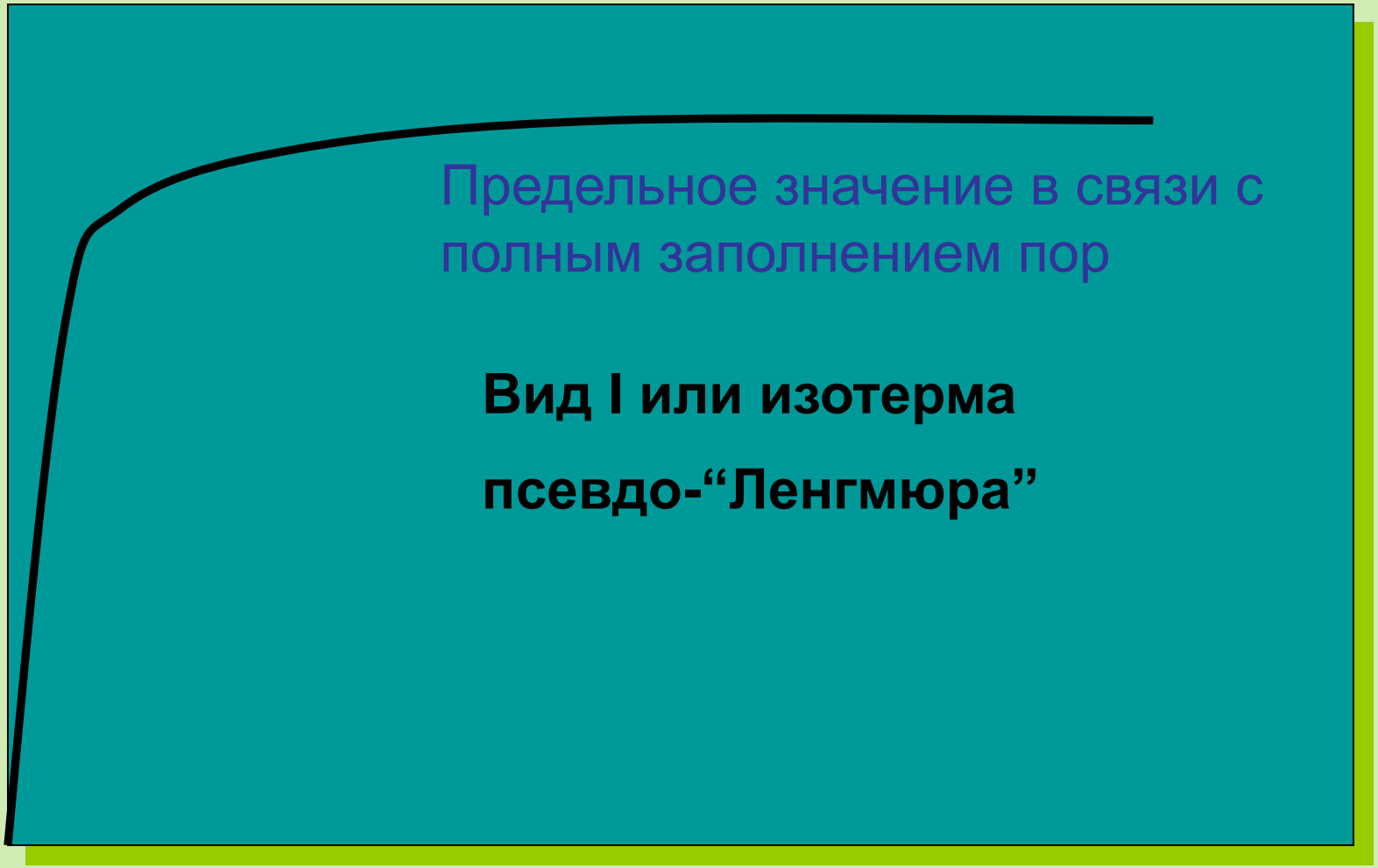
Среднее относительное давление (полислой)



Высокое относительное давление (капиллярная конденсация)



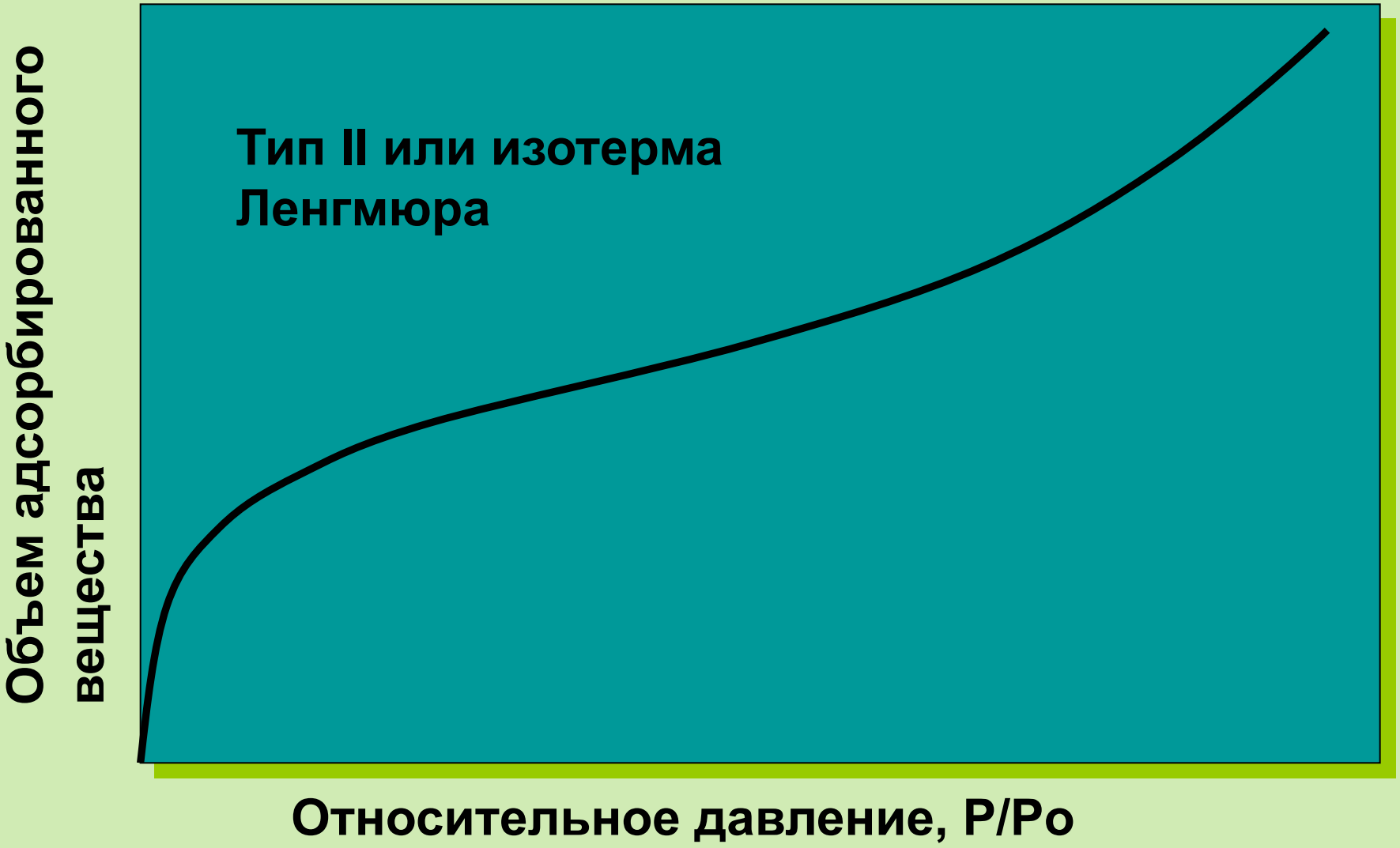
Виды изотерм



Объем адсорбированного вещества

Относительное давление, P/Po

Виды изотерм



5. Электролитная адсорбция.

Электролитная адсорбция

Электролитная (ионная) адсорбция – это избирательная адсорбция ионов (катионов или анионов) из раствора электролита на полярном адсорбенте.

Электролитная адсорбция

Избирательная адсорбция **- это процесс фиксации на твердой поверхности ионов одного знака (потенциалообразующий слой ионов) при сохранении подвижности ионов противоположного знака (слой противоионов).**

Избирательный характер адсорбции описывается следующими правилами:

I. *Правилом Панета-Фаянса:* на поверхности кристалла преимущественно адсорбируются те ионы, которые входят в состав кристаллической решетки.

Электролитная адсорбция

Адсорбент – AgCl,
адсорбаты: Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}.
Какой ион преимущественно адсорбируются на хлориде серебра?

Ответ: **хлорид-анион.**

II. Правило изоморфизма:

На полярном адсорбенте из раствора электролита преимущественно адсорбируются ионы, близкие по строению и размерам к одному из ионов кристаллической решетки адсорбента.

Электролитная адсорбция

Адсорбент – AgCl,
адсорбаты: Br^-, NO_3^-, SO_4^{2-}.
Какой ион преимущественно адсорбируются на хлориде серебра?

Ответ: **бромид-анион.**

Электролитная адсорбция

III. Если ионы-адсорбаты имеют одинаковые по знаку и разные по величине степени окисления, то в первую очередь адсорбируются ионы с большей степенью окисления:

$$Fe^{3+} > Ca^{2+} > K^{+}.$$

IV. Если ионы-адсорбаты имеют одинаковые по величине и знаку степени окисления, то в первую очередь адсорбируются менее гидратированные ионы (с большим ионным радиусом).

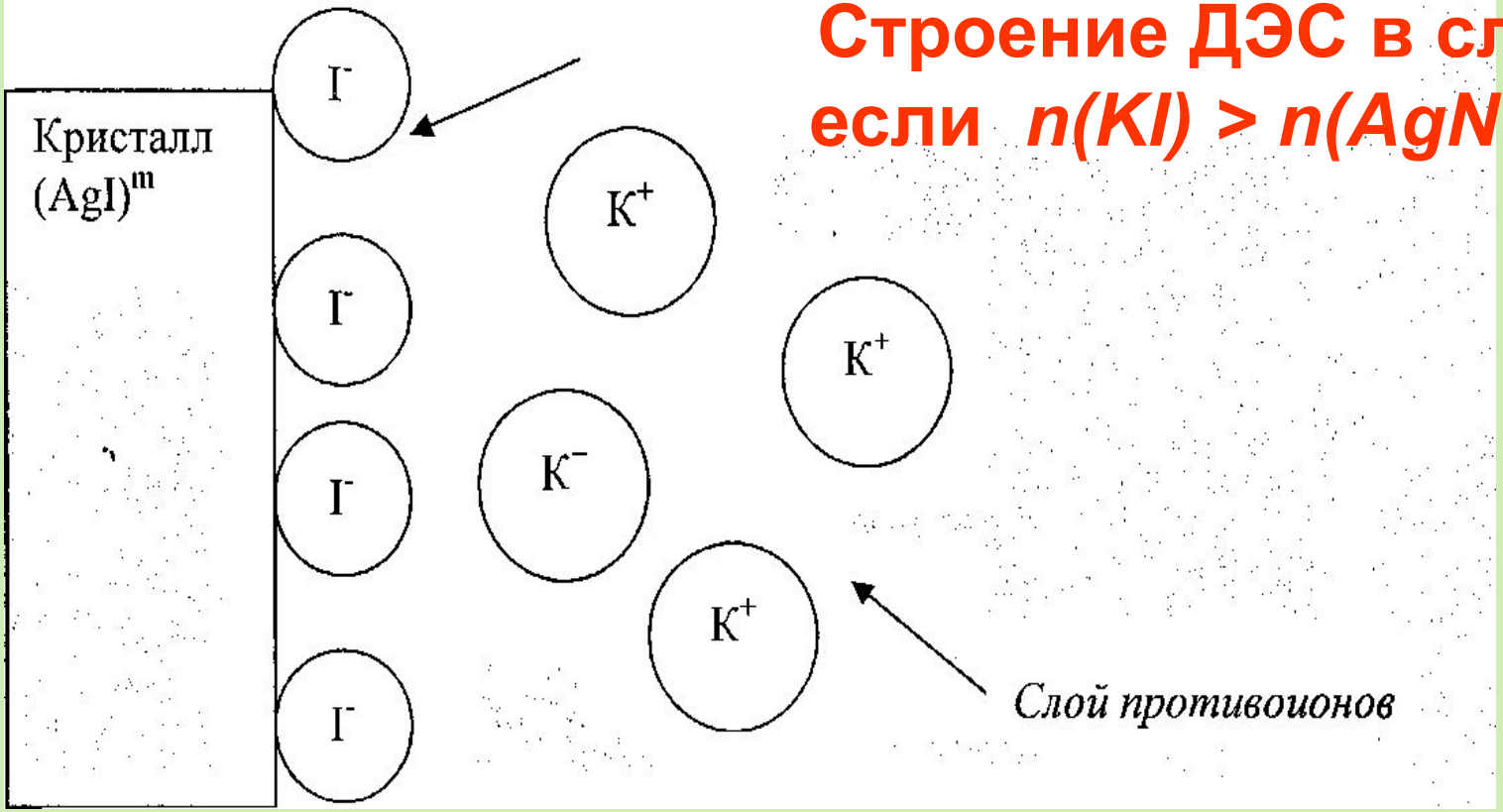
Лиотропный ряд (ряд Гофмейстера) **для катионов: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$;**

для анионов: $SCN^- > I^- > Br^- > Cl^-$.

Электролитная адсорбция

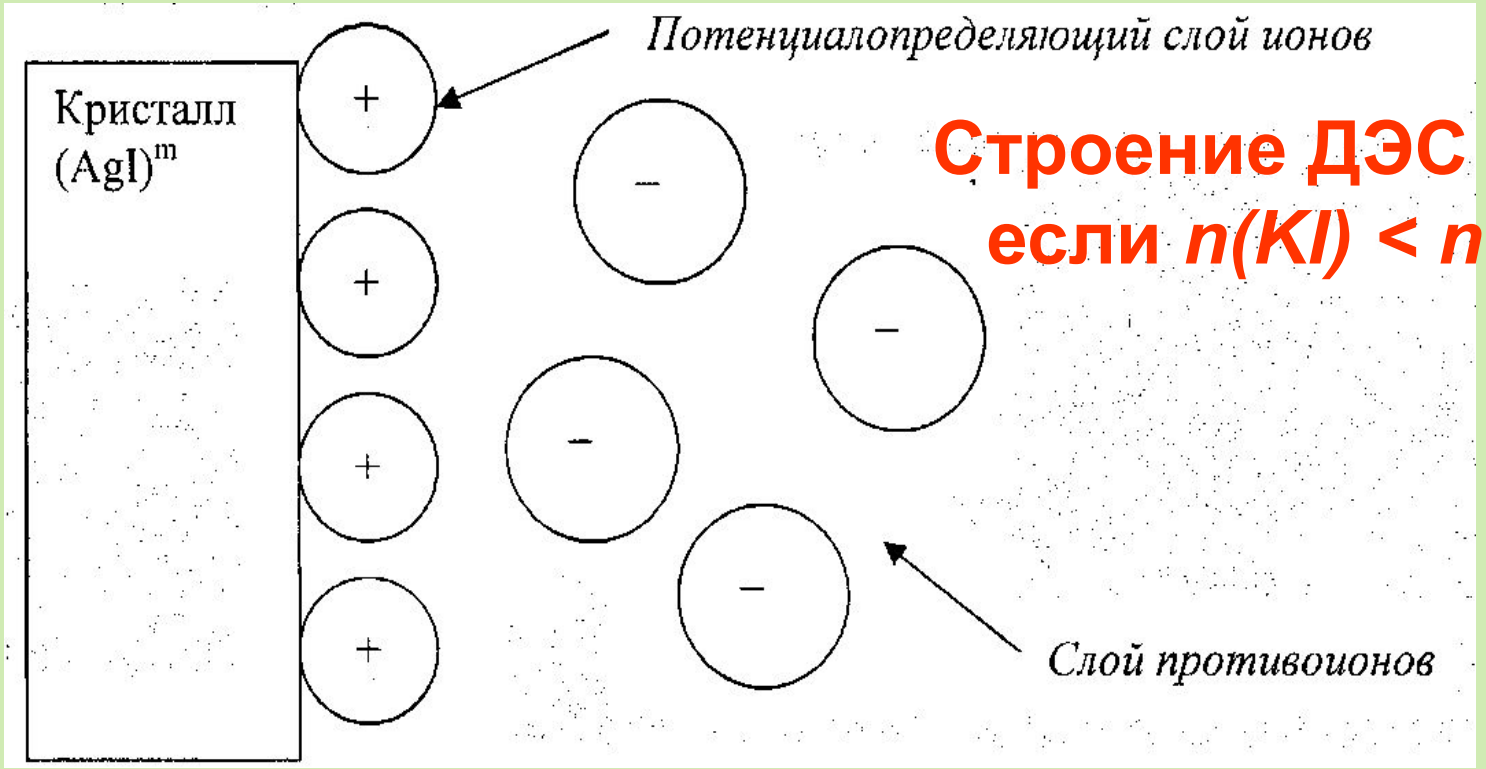
- **$KI + AgN0_3 \rightarrow AgI\downarrow + KN0_3$; ПР(AgI) = 10^{-16}**
  Как будет заряжена поверхность осадка, если *n(KI) = n(AgN0₃)*; если *n(KI) < n(AgNO₃)*; если *n(KI) > n(AgNO₃)*?
- ***Ответ:* если *n (KI) = n (AgN0₃)*, то поверхность осадка не заряжена; если *n (KI) < n (AgNO₃)*, то поверхность осадка заряжена «положительно»; если *n (KI) > n (AgNO₃)*, то поверхность осадка заряжена «отрицательно».**

Электролитная адсорбция



Строение ДЭС в случае, если *n(KI) > n(AgN0₃)*

Электролитная адсорбция



Строение ДЭС в случае, если *n(KI) < n(AgN0₃)*

Электролитная адсорбция

Различают необратимую и обратимую электролитную адсорбцию.

При необратимой адсорбции адсорбат и адсорбент образуют нерастворимое химическое соединение. При обратимой адсорбции ионы на поверхности адсорбента закреплены слабо и способны обмениваться с ионами из раствора. Такую электролитную адсорбцию называют ионообменной.

6. Ионообменная адсорбция.

Ионообменная адсорбция

Ионообменная адсорбция **- это процесс, при котором твердый адсорбент (ионит) обменивает эквивалентное количество своих ионов на ионы того же знака из жидкого раствора.**

Классификация ионитов

- ***По происхождению:*** **природные (кристаллические силикаты, апатиты, гуминовые кислоты) и синтетические (в качестве каркаса используют, алюмосиликаты, ионно-обменные смолы и ВМВ (целлюлоза)).**
- ***По составу:*** **неорганические (апатиты,) и органические (гуминовые кислоты, сапропель, целлюлоза).**

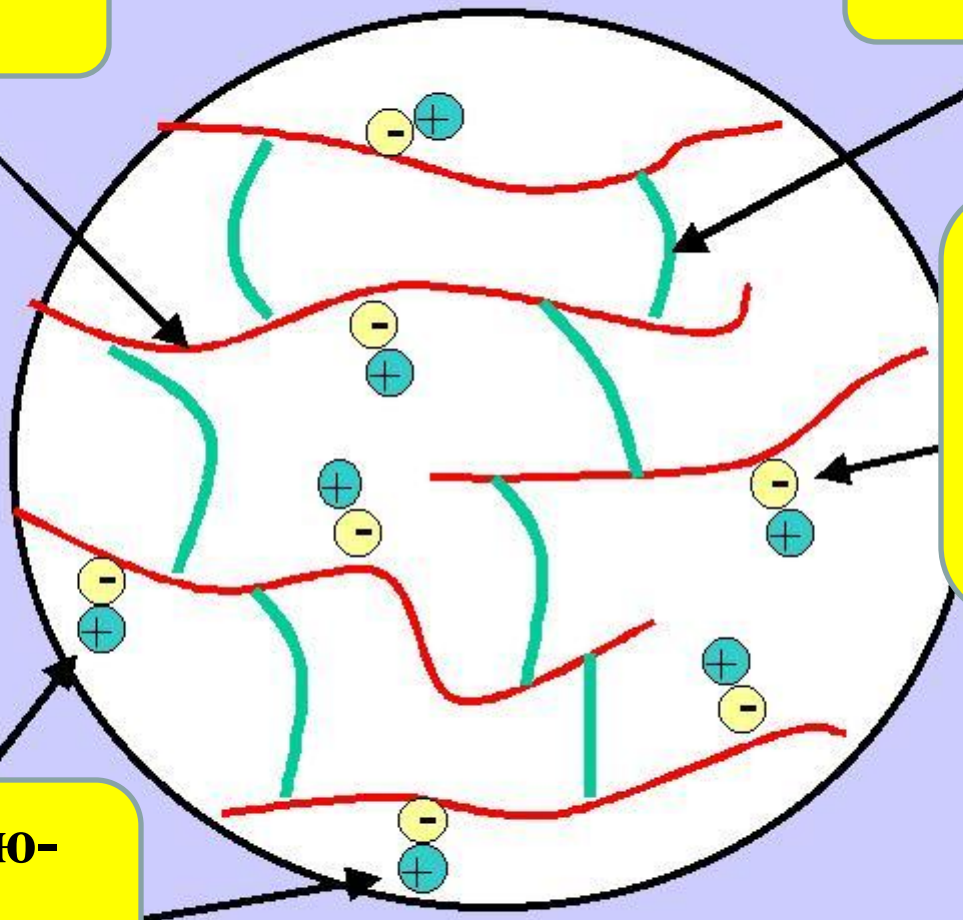
Гуминовые кислоты

Ионообменная адсорбция

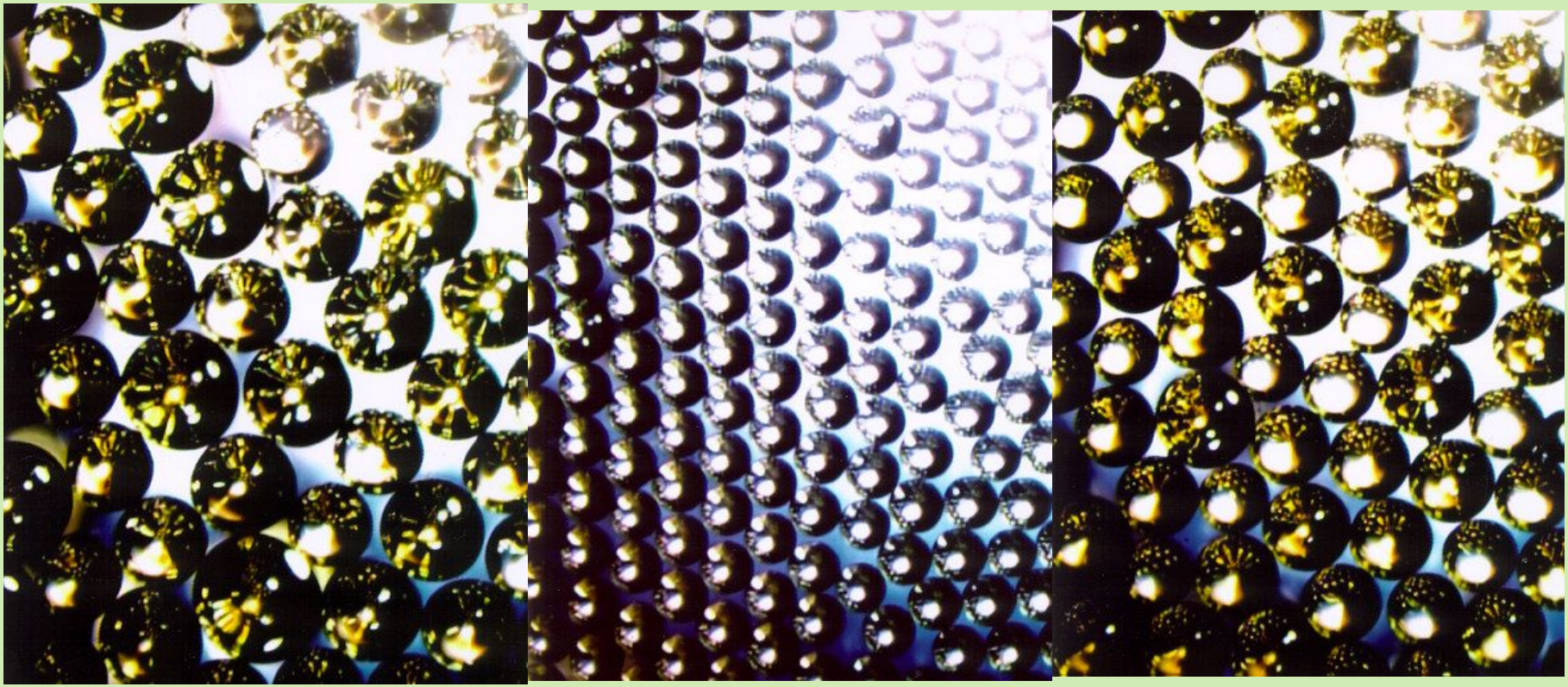
Основой любого ионита является матрица (R), не участвующая в ионообменной адсорбции.

На ней закреплены либо ионы (H^+, Na^+, Cl^- и др.) либо ионогенные группы (-SH, $-NH_2$, -COOH и др.). Эти группы участвуют в ионообменной адсорбции.

Ионит

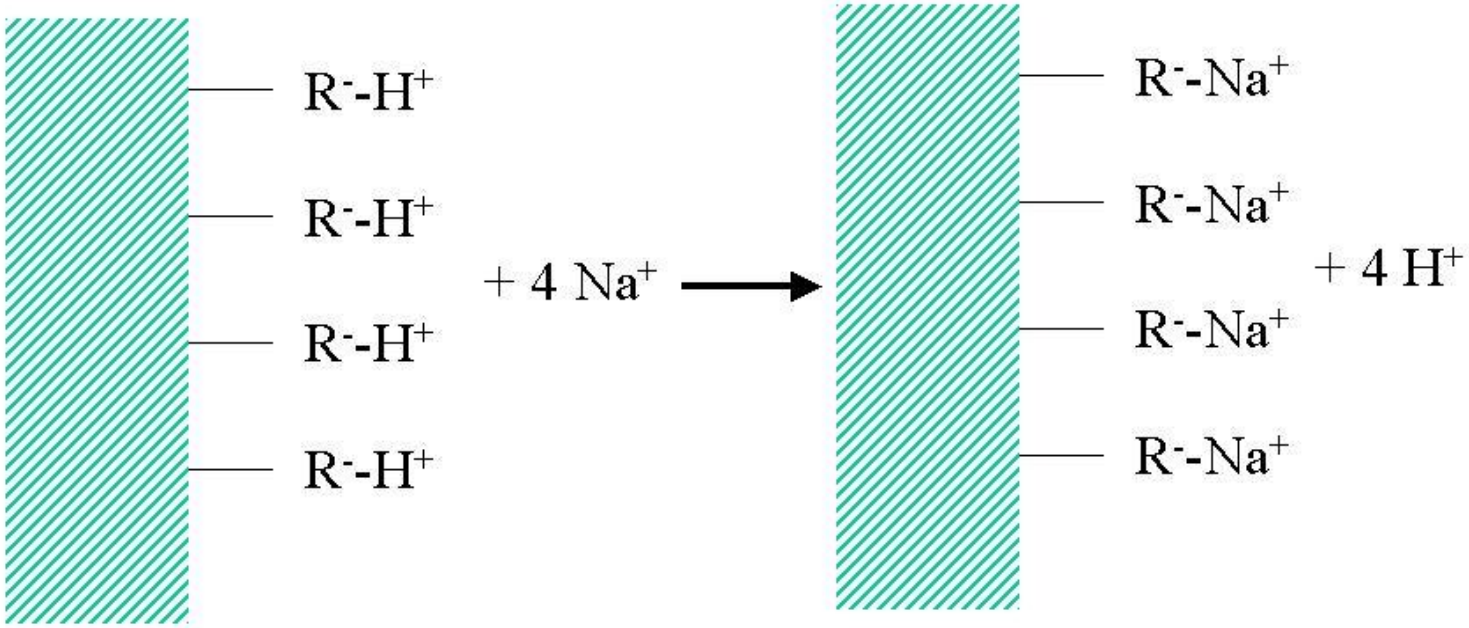

Полимерные цепи
Поперечные сшивки
Фиксирован-ные смолой функциональ-ные группы
Обмениваю-щиеся противоионы

Ионообменная адсорбция



Микрофотографии гранул ионитов

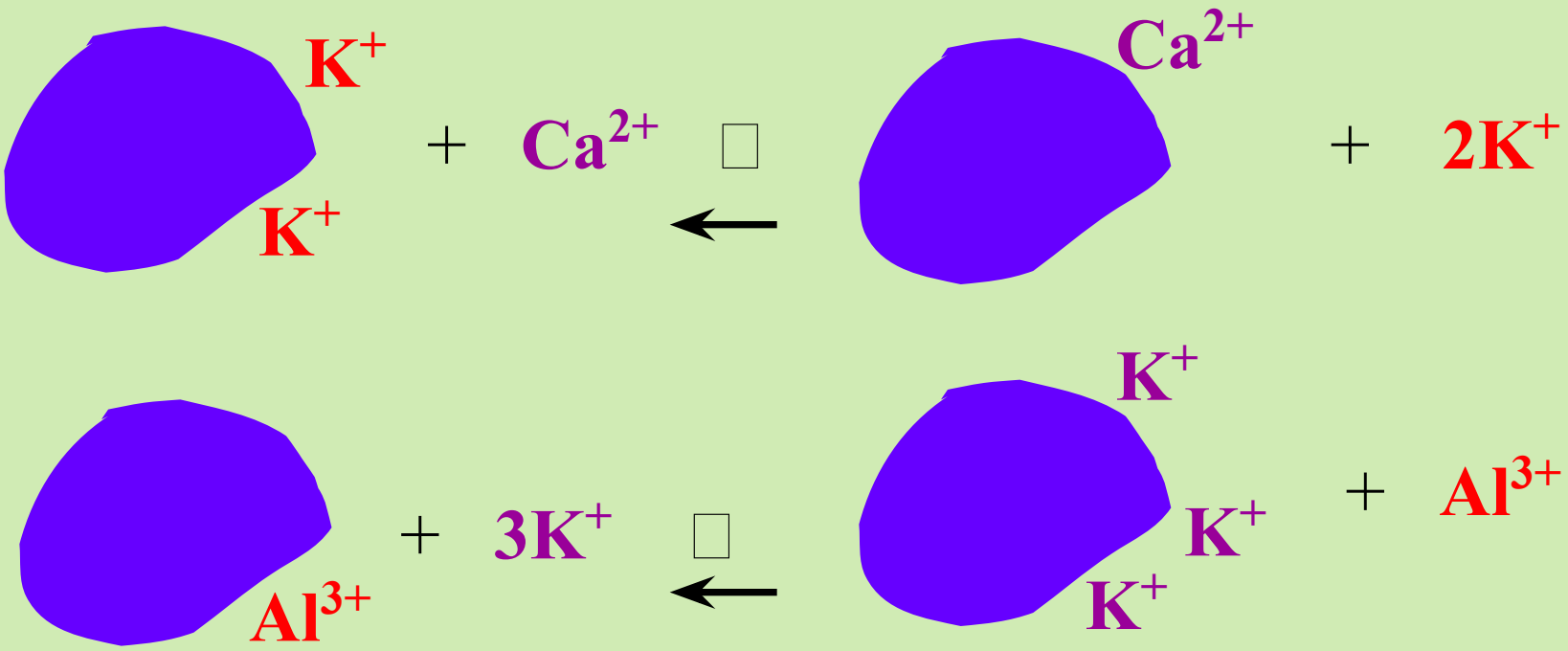
В общем виде формулы ионитов записываются: R – H, R – OH, R – COOH.



В зависимости от природы обменивающихся ионов, различают:

- **катиониты;**
- **аниониты;**
- **амфолиты.**

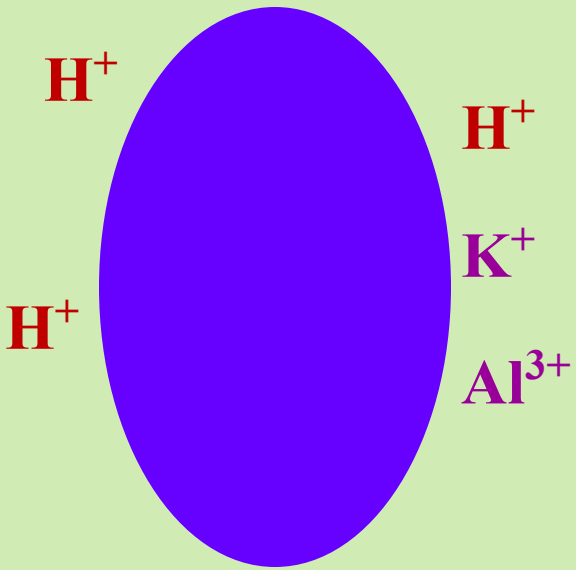
Ионообменная адсорбция



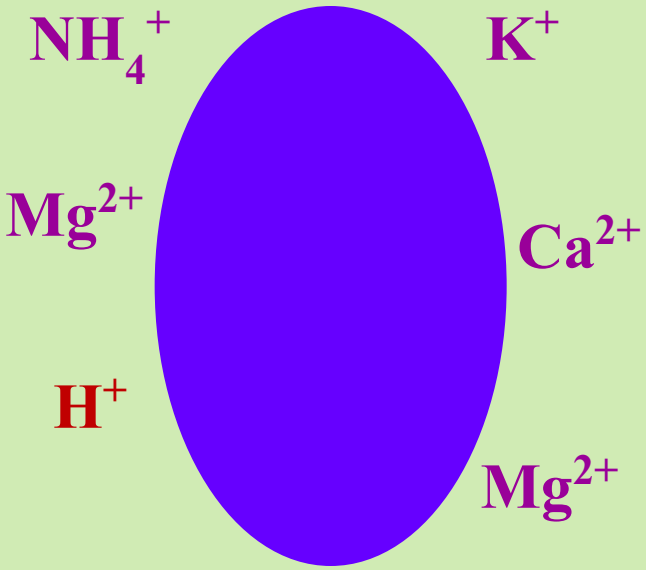
Катиониты обмениваются только катионами.

Ионообменная адсорбция

H+-форма

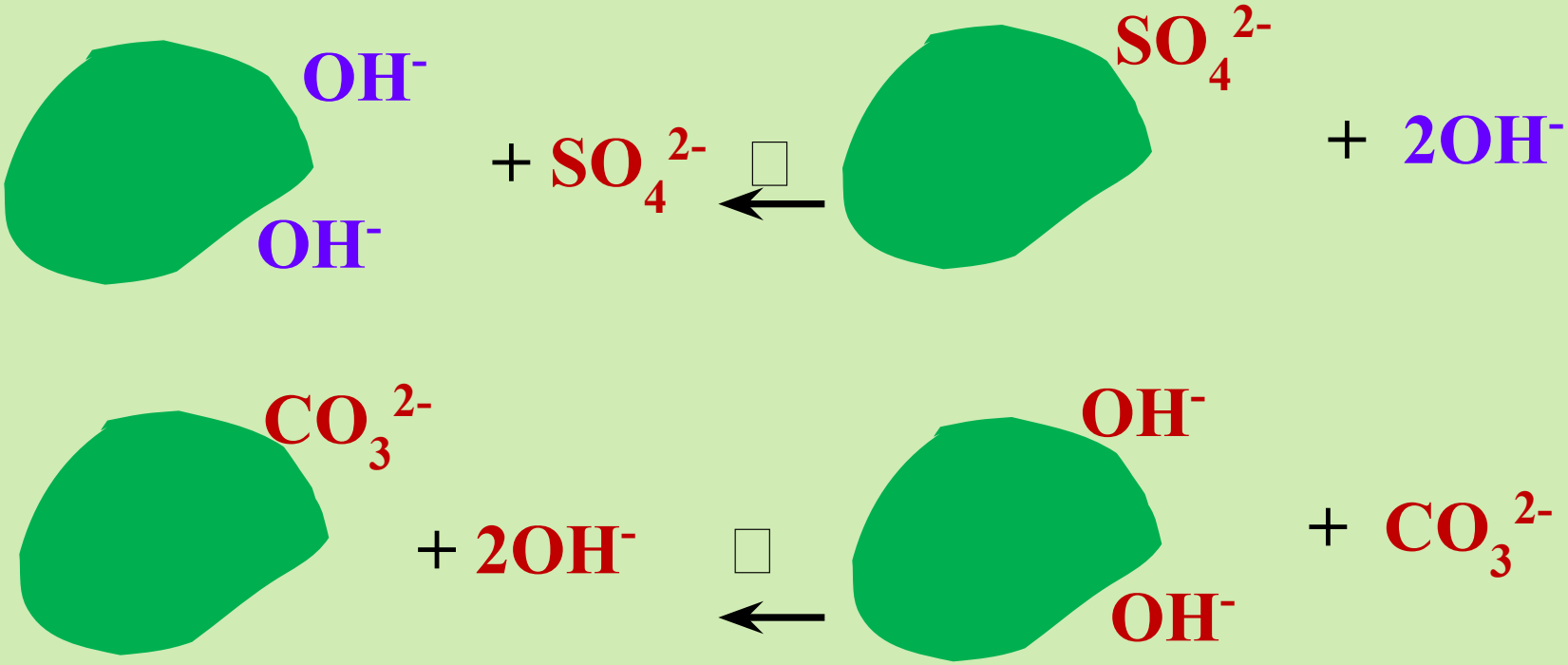


Солевая форма



Катиониты (сапропель, целлюлоза), могут находиться либо в *H*+-форме, т. е. содержать способные к обмену ионы водорода, либо в солевой форме, имея катионы металла.

Ионообменная адсорбция



Аниониты (апатиты) обмениваются только анионами.

Аниониты применяют как в ОН-форме, так и в солевой форме.

Ионообменная адсорбция

- **Амфолиты (гуминовые кислоты) обмениваются и катионами и анионами.**
- **Ионный обмен является *вторичной адсорбцией,* проявляющейся при наличии ДЭС. Обмен ионов между внешними и ионами ДЭС происходит под действием теплового движения.**

Ионообменная адсорбция

- **Ионообменная адсорбция подчиняется:**

- закону эквивалентов,

- всем 4 правилам электролитной адсорбции,

- Принципу Ле Шателье-Брауна, что позволяет регенерировать иониты.

Ионообменная адсорбция

Способность ионитов к обмену характеризуется полной обменной емкостью (ПОЕ), которая показывает, сколько миллимоль-эквивалентов ионов, заключенных в 1 грамме сухого или набухшего ионита, способны вступать в реакцию обмена с ионами в растворе.

Пусть обмен происходит по уравнению:

$$RX_1 + X_2 = RX_2 + X_1$$

Полную обменную емкость можно рассчитать по формуле:

$$ПОЕ = \frac{n_x}{m_{ионита}} = \frac{(C_0 - C)V}{m_{ионита}} = \frac{[RX_2]V}{m_{ионита}}$$

Ионообменная адсорбция

- **Определение полной обменной емкости осуществляется на основе двух методов:**
- ***статического,* в основе которого лежит титрование. Так, например катионит в *H*+-форме, титруют раствором щелочи;**
- ***динамического,* в основе которого лежит пропускание раствора электролита через хроматографическую колонку, наполненную ионитом и регистрация зависимости концентрации поглощаемого иона в выходящем растворе (элюате) от объема прошедшего раствора.**

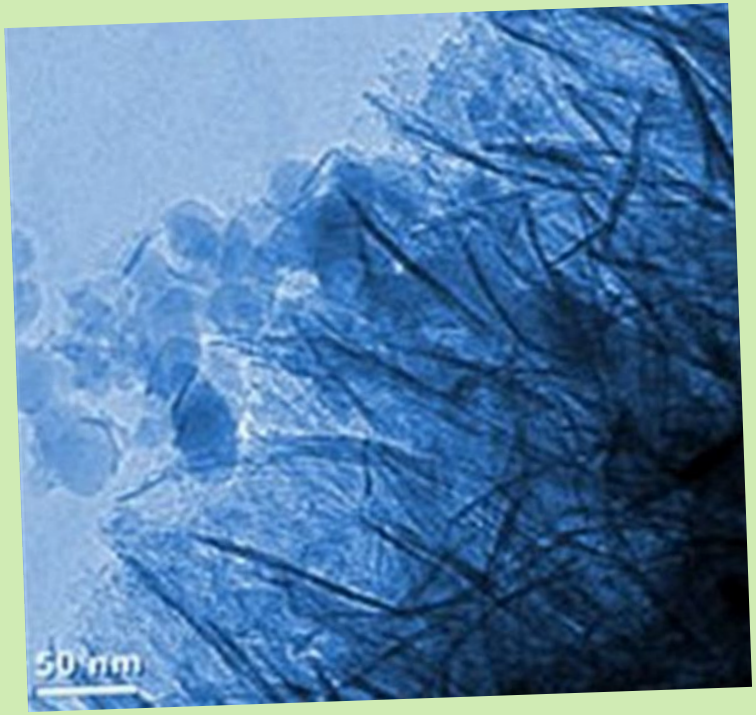
Использование ионитов в фармации и медицине

- В санитарно-гигиенической практике иониты используются для очистки воды, выделения и очистки радиоактивных изотопов, являются составной частью безотходных экологически чистых методов производства;

Использование ионитов в фармации и медицине:

- *для декальцинирования крови с целью ее консервации;*

Использование ионитов в фармации и медицине

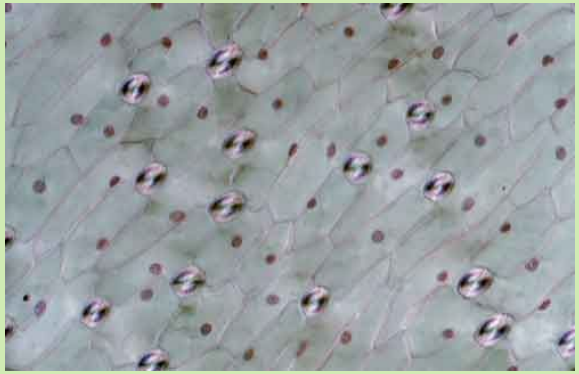


Алюмогель

- ***для осуществления гемодиализа крови (используется ионит - алюмогель);***
- ***беззондовой диагностики кислотности желудочного сока;***

Использование ионитов в фармации и медицине

- ***детоксикации организма при различных отравлениях. Аниониты - антацидные средства, катиониты используются для предотвращения ацидоза, предупреждения и лечения отеков, связанных с декомпенсацией сердечной деятельности;***



Антацидные средства

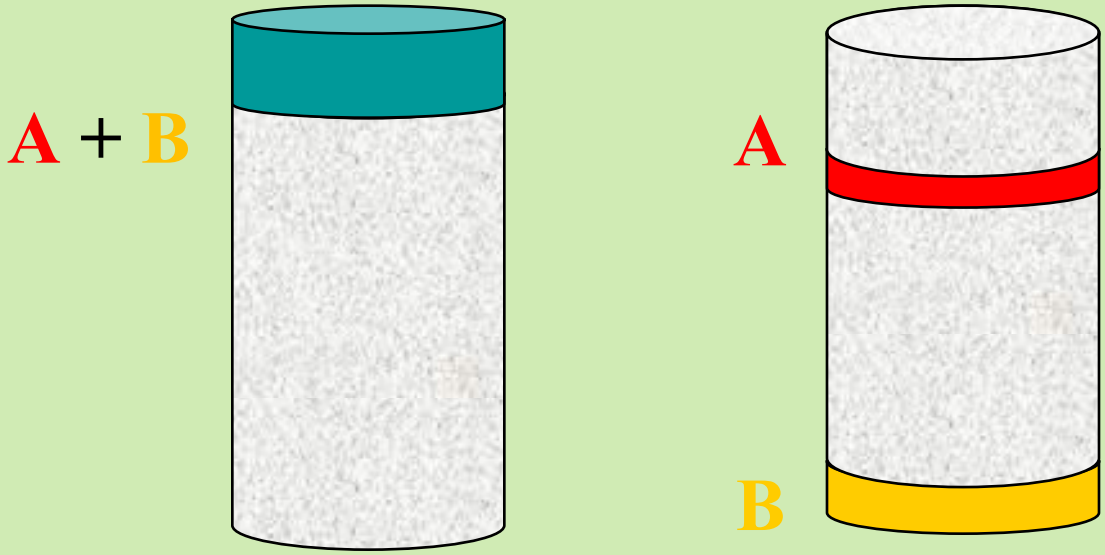
Использование ионитов в фармации и медицине

- ***в фарм. технологии для получения и очистки лекарственных и биологически активных (витаминов, ферментов, гормонов) веществ, как катализатор реакций этерификации, гидратации, дегидратации;***
- ***для аналитических целей в качестве инструмента извлечения из смесей того или иного компонента.***

7. Хроматография.

Хроматография

Хроматография (от греч. *chroma* — цвет, *grapho* — пишу) **- динамический метод анализа, основанный на многократно повторяющихся процессах сорбции и десорбции.**

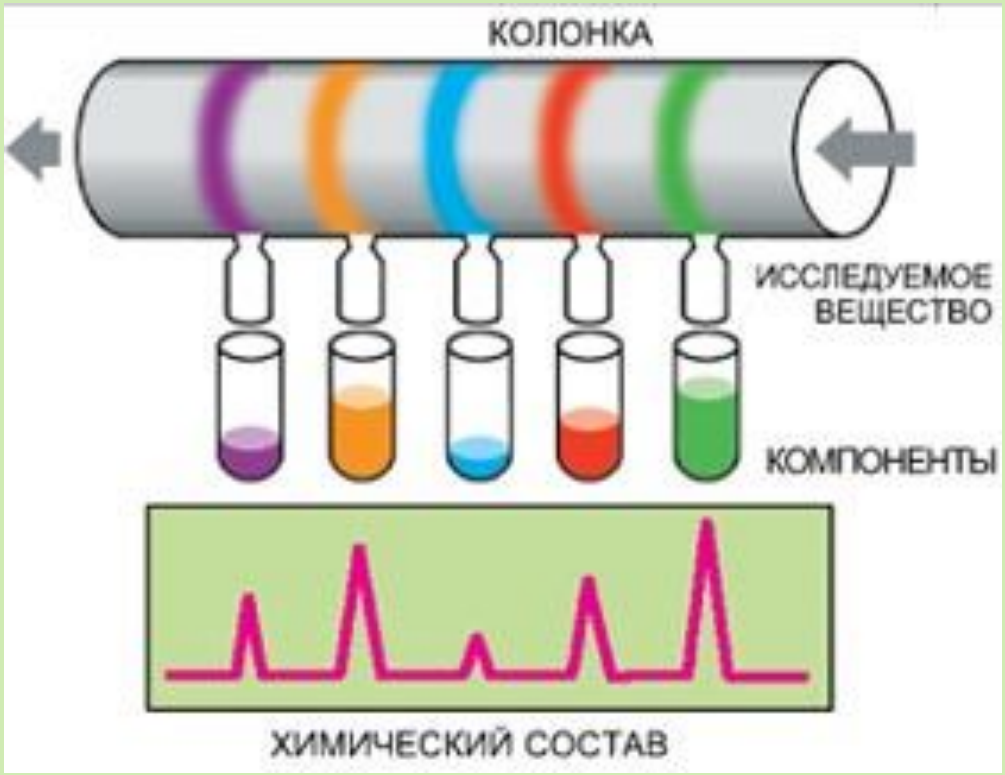


Хроматография **- метод разделения веществ, основанный на различии в скоростях движения концентрационных зон исследуемых веществ, которые перемещаются в потоке подвижной фазы (элюента) вдоль слоя неподвижной фазы.**

Хроматография

- ***Подвижной фазой*** ***(ПФ)*** **может быть жидкость (раствор анализируемой смеси компонентов) или газ (смесь газов или паров веществ).**
- ***Неподвижной фазой*** ***(НФ)*** **служит твердое вещество или жидкость, адсорбированная на твердом веществе -** ***носителе.***
- **Неподвижную фазу называют** ***сорбентом.***

Хроматография



Хроматография:

- разделение многокомпонентных смесей;

- очистка лекарственных препаратов;

- количественное определение активных компонентов в растительном сырье.

Хроматография

По доминирующему механизму процесса разделения хроматографию подразделяют:

адсорбционную

распределительную

ионообменную

хемосорбционную

биоспецифическую

молекулярно-ситовую

Классификация методов хроматографии по агрегатному состоянию ПФ

НФ	Подвижная фаза	
	Газообразная	Жидкая
Т	Газовая адсорбционная хроматография (ГАХ)	Жидкостная адсорбционная хроматография (ЖАХ)
Ж	Газо-жидкостная распределительная хроматография (ГЖХ)	Жидкостно-жидкостная распределительная хроматография (ЖЖХ)

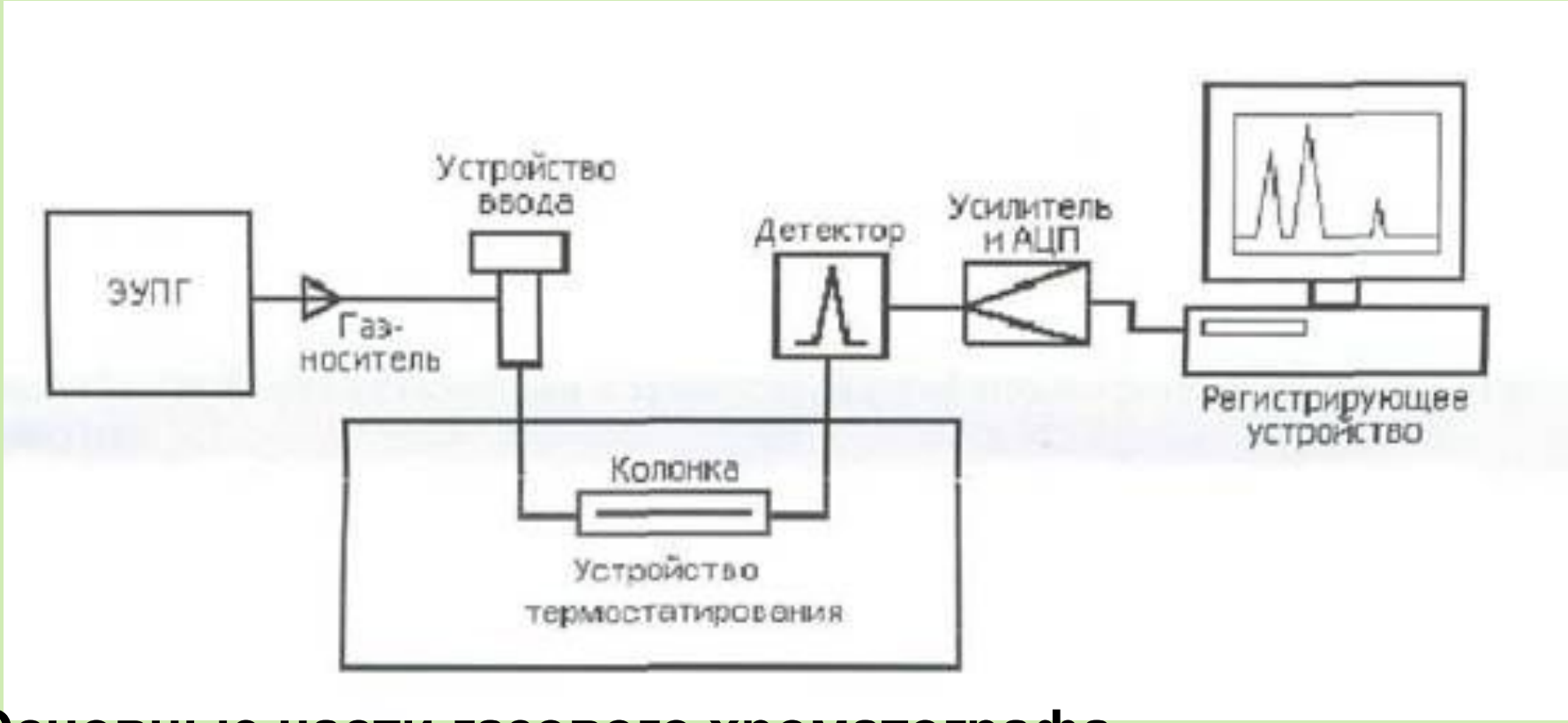
Адсорбционная хроматография

- **Основана на различии в адсорбционных свойствах разделяемых веществ.**
- **Компоненты, не адсорбирующиеся НФ, будут во время анализа находиться только в ПФ, скорость их перемещения вдоль НФ будет максимально возможной.**
- **Наоборот, хорошо адсорбирующиеся компоненты будут медленно передвигаться вдоль НФ.**
- **Это с течением времени приведет к разделению веществ.**

ГАХ и ГЖХ хроматография

- В ГАХ и ГЖХ хроматографии ПФ является газ (газ-носитель), а НФ соответственно - твердый гранулированный адсорбент или нелетучая жидкость, нанесенная на твердый носитель. Неподвижная фаза находится в колонке, а в случае капиллярной колонки роль НФ выполняют ее стенки.
- Газовую хроматографию применяют для разделения газовых смесей, летучих термически устойчивых веществ с молекулярной массой до 200-300 а.е.м.

Схема устройства газового хроматографа



Основные части газового хроматографа – баллон с инертным газом, система введения пробы, хроматографическая колонка, детектор, преобразователь сигналов и самописец.

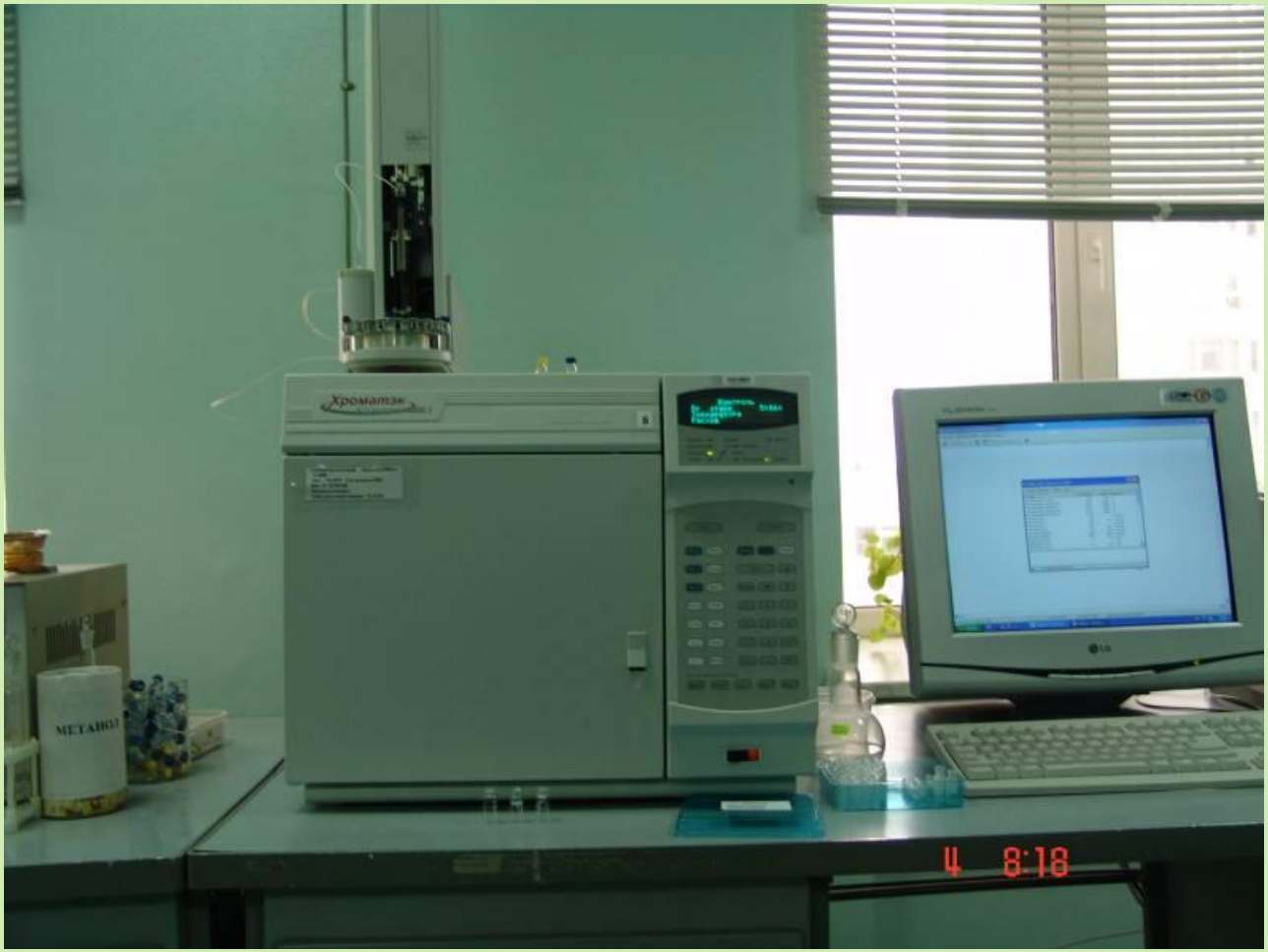
Хроматограмма трехкомпонентной смеси (площадь каждого пика пропорциональна содержанию вещества в смеси)

Движение ленты диаграммы

ГЖХ

ГЖХ “Agilent Technologies”

ГЖХ “Кристалл”



ГЖХ “Хромос”

ЖАХ и ЖЖХ хроматография

- В <u>ЖАХ и ЖЖХ хроматографии</u> ПФ является жидкость, как чистая, так и смесь разных жидкостей. НФ является твердый гранулированный адсорбент или тонкий слой жидкости, нанесенный на твердый носитель или содержащийся в нем.
- Она пригодна для разделения органических и неорганических веществ, включая и термически неустойчивые, а также веществ с большой молекулярной массой.

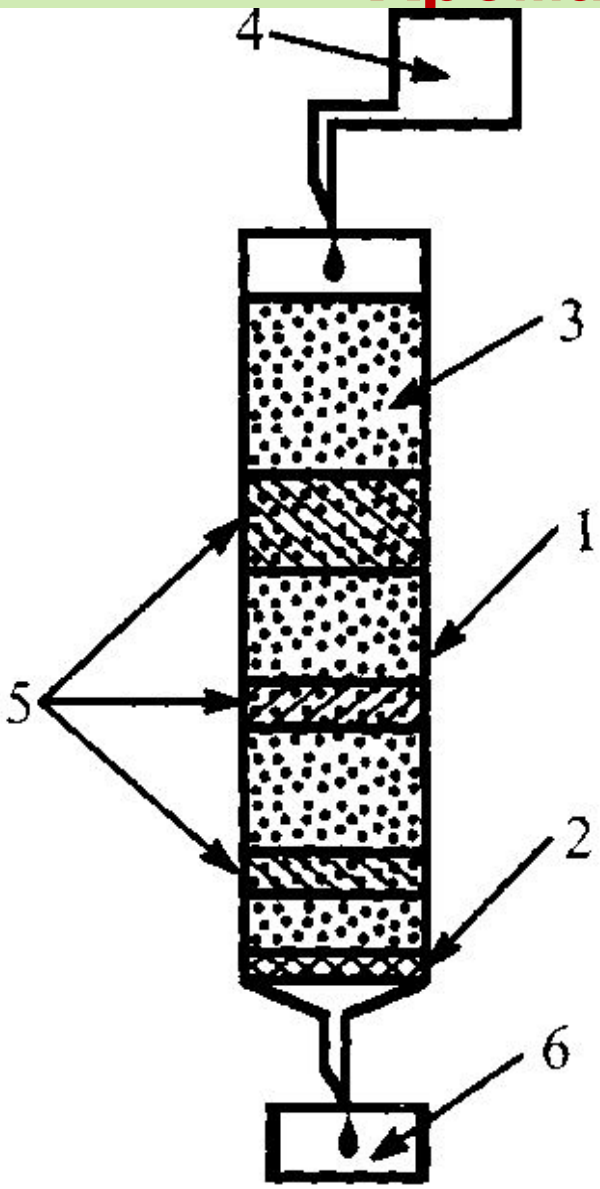
По применяемой технике эксперимента жидкостная хроматография в зависимости от размещения неподвижной фазы делится на:

- ***объемную (колоночную)***
- ***плоскостную: тонкослойную - если НФ наносится тонким слоем на пластинку;***
- ***бумажную - НФ является хроматографическая бумага.***

Колоночная жидкостно-твердофазная хроматография

- В основном служит для разделения макроскопических (граммовых) количеств смесей веществ, для очистки и выделения веществ органического происхождения, синтетических или природных.
- В качестве адсорбента используют тонкоизмельченные силикагель или оксид алюминия.
- Анализируемую смесь веществ растворяют в ПФ и вносят её сверху в колонку.
- Компоненты смеси образуют в колонке раздельные зоны.

Хроматографическая колонка



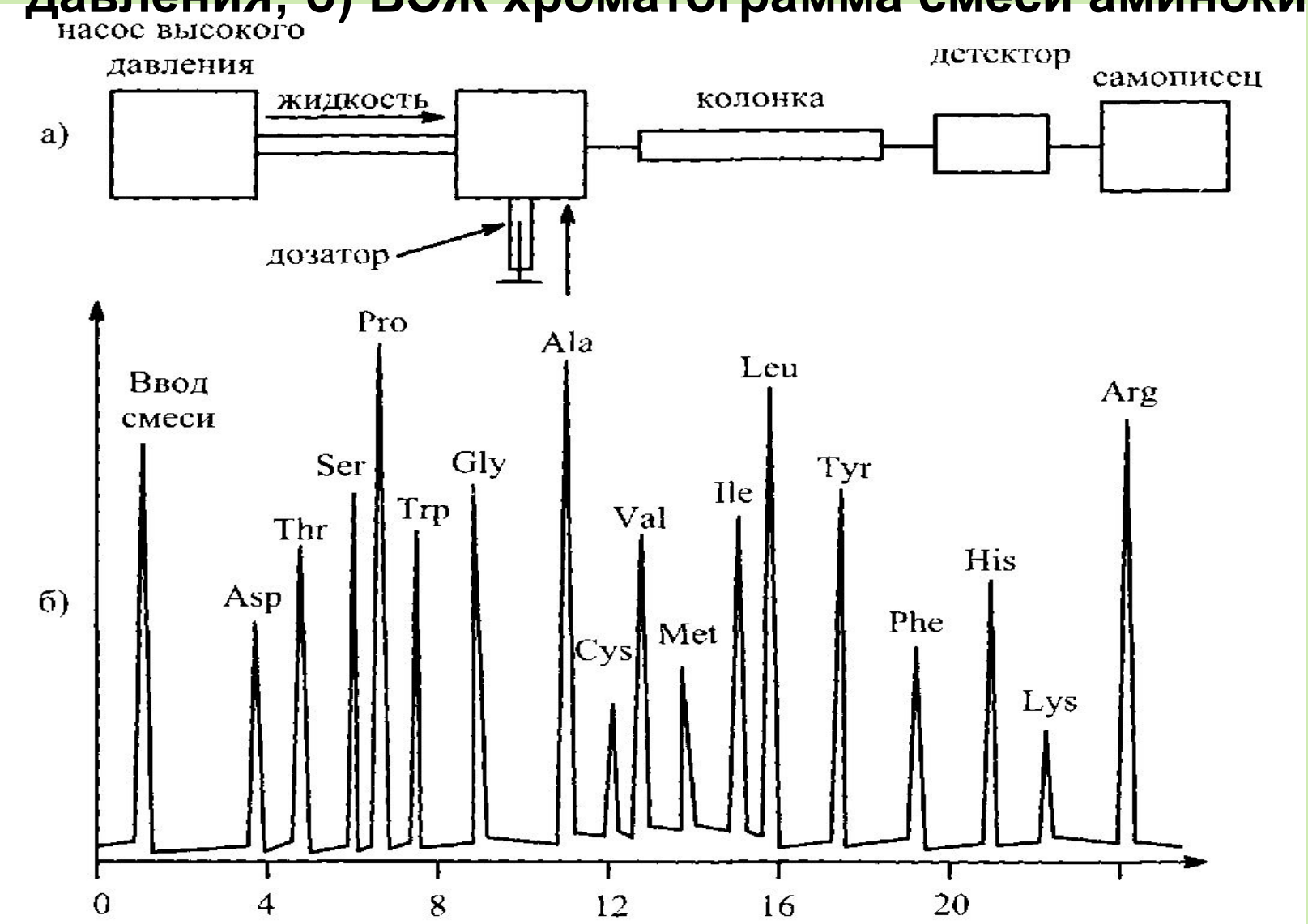
1 – колонка
2 – тампон или пористая пластинка
3 – адсорбент или носитель
4 – устройство для подачи элюента
5 – концентрационные зоны разделяемых веществ
6 – емкость для сбора разделенных веществ

Высокоэффективная жидкостная хроматография высокого давления (ВЭЖХ)

Метод колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии лежит в основе действия высокоэффективных жидкостных хроматографов высокого давления.

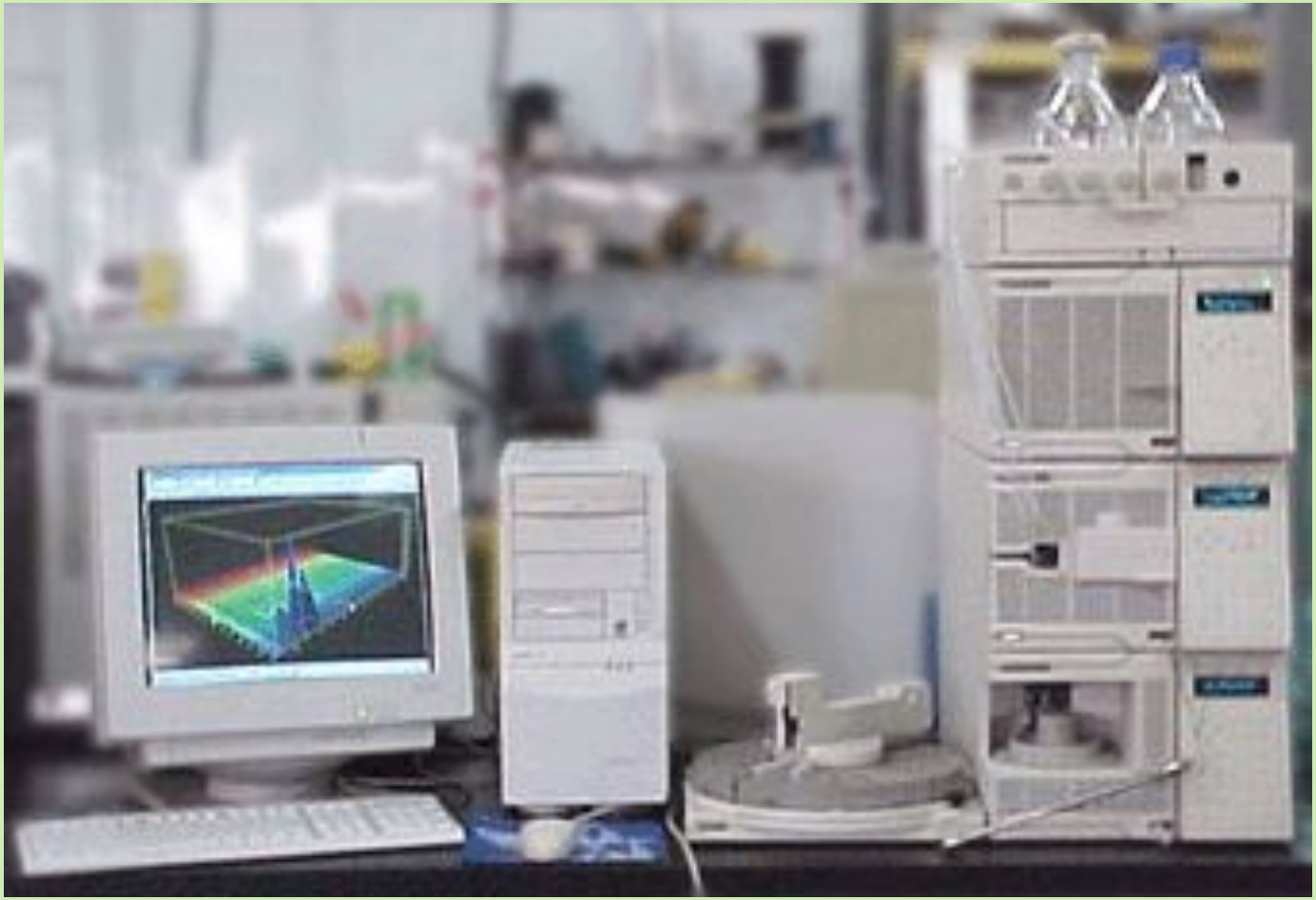
Основные части жидкостного хроматографа — насос высокого давления, система введения пробы, хроматографическая колонка, детектор и самописец.

а) Схема жидкостного хроматографа высокого давления; б) ВЭЖ хроматограмма смеси аминокислот



ВЭЖХ Agilent Technologies

Hewlett-Packard 1050



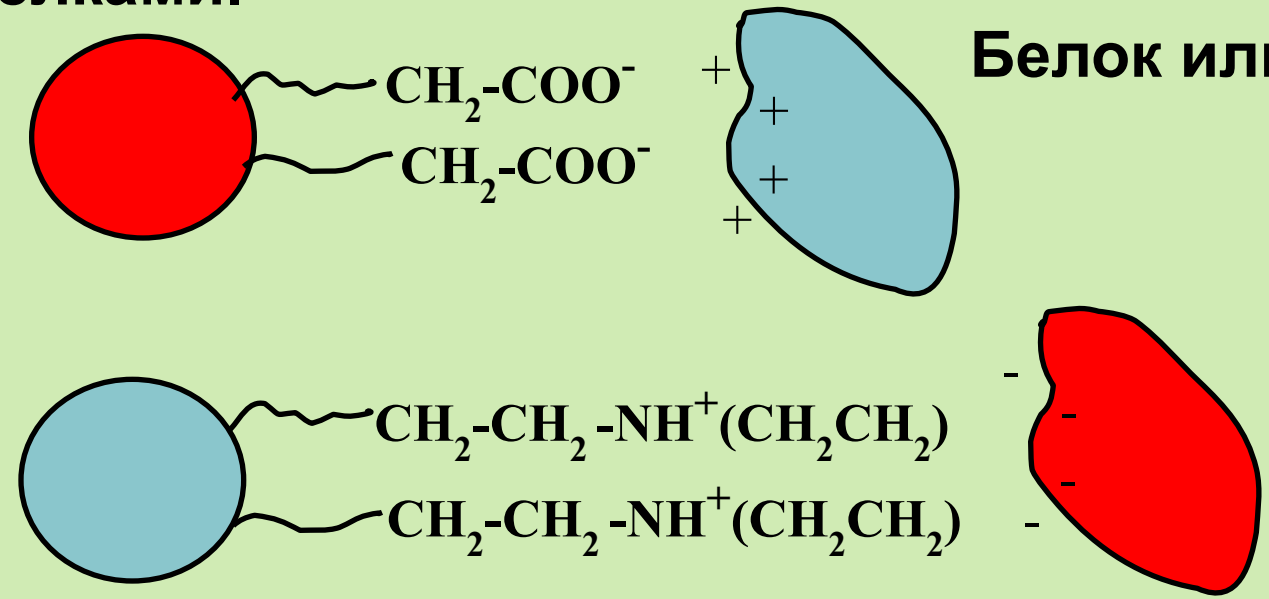
ВЭЖХ Милихром

ВЭЖХ Люмекс

ВЭЖХ Чешский прибор

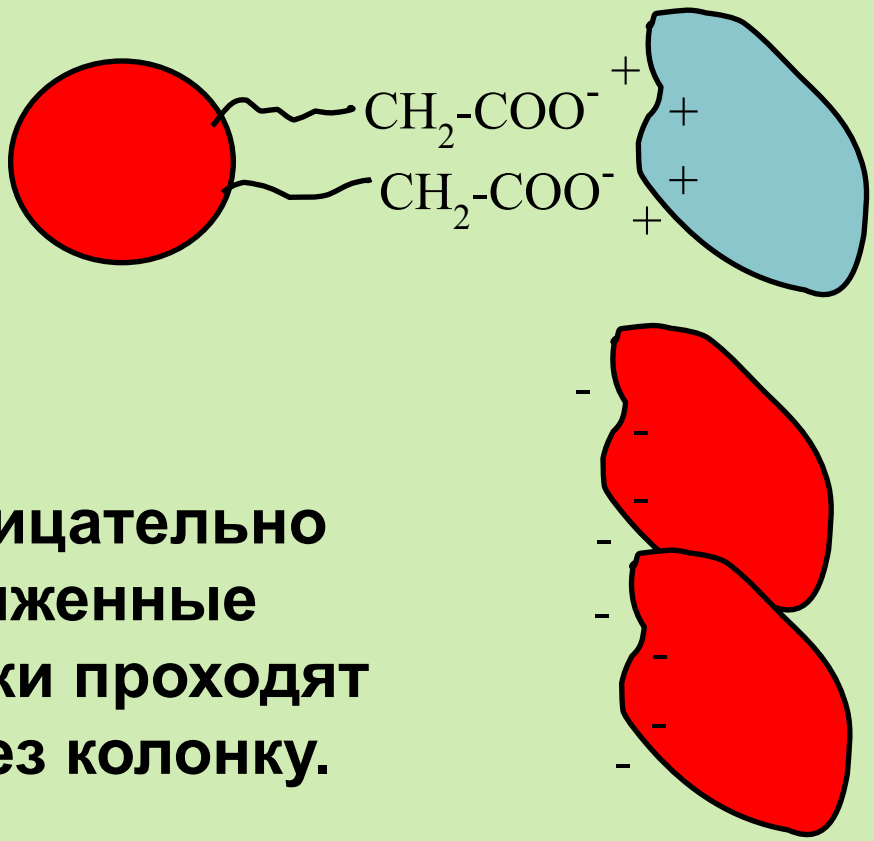
Ионообменная хроматография

- **Ионообменные смолы содержат ионогенные группы, которые могут взаимодействовать с белками.**



Ионообменная хроматография

Пример: катионообменная колонка

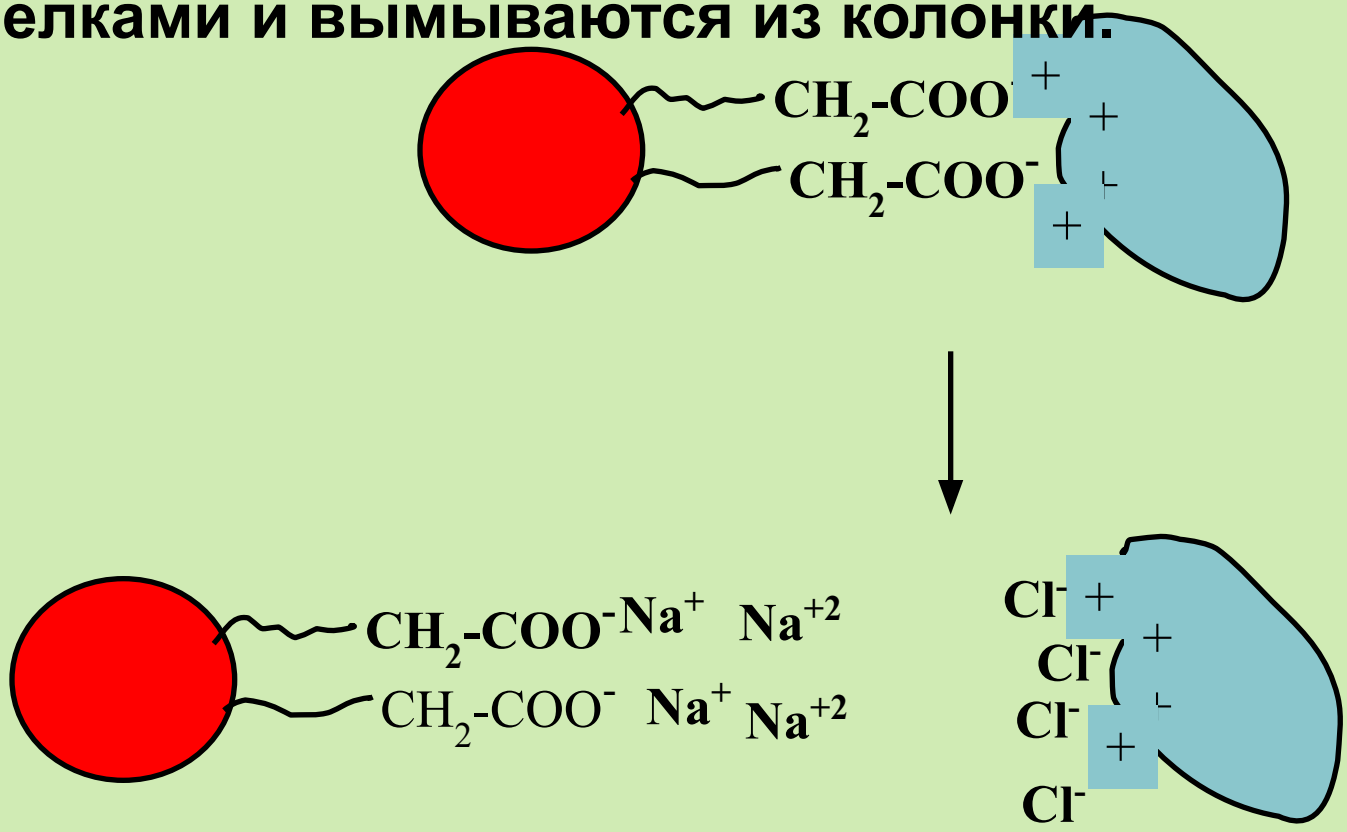


Положительно заряженные белки связываются с ионогенными группами колонки.

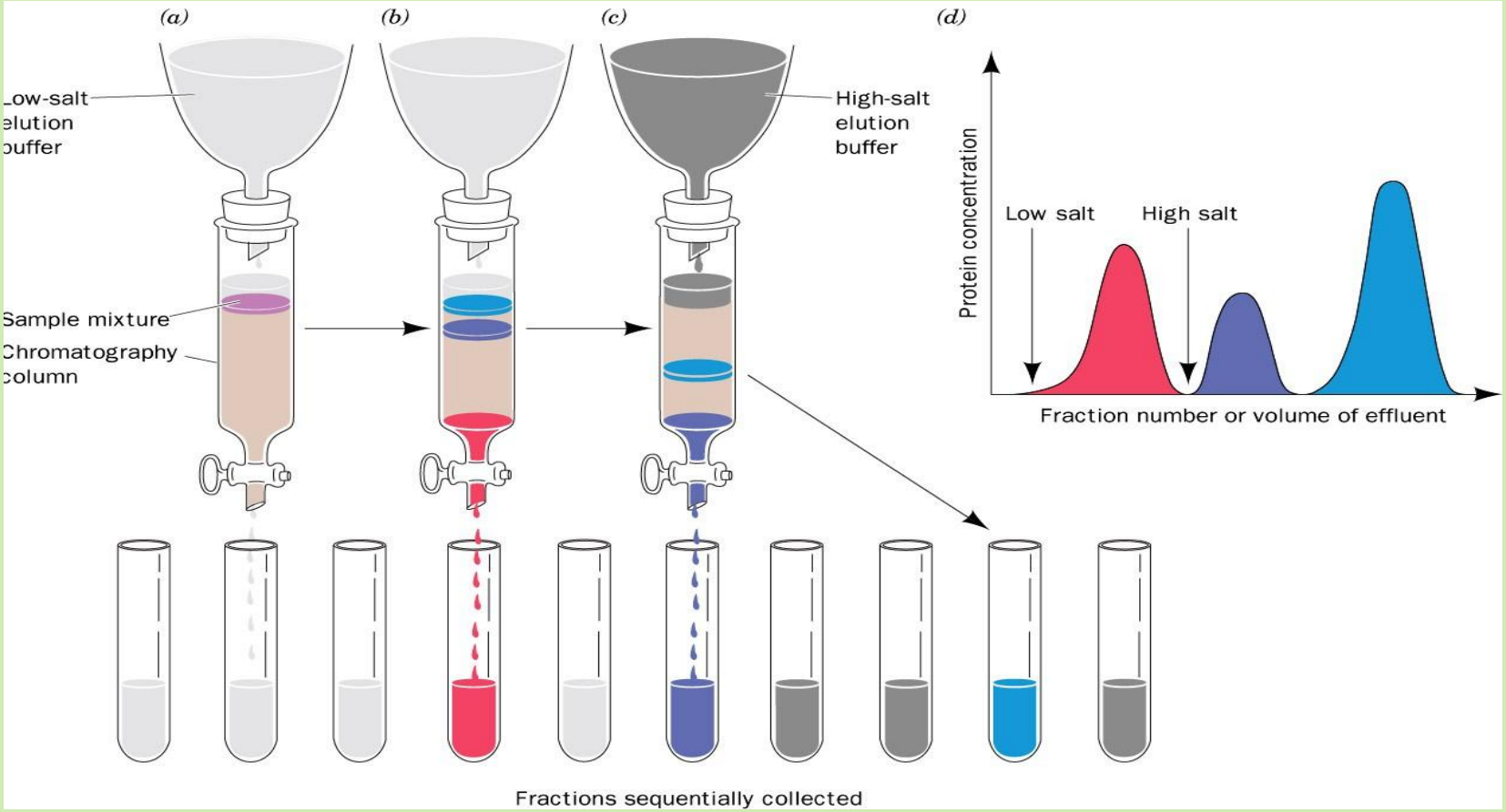
Отрицательно заряженные белки проходят через колонку.

Ионообменная хроматография

Для элюирования белков добавляют раствор хлорида натрия. Катионы натрия взаимодействуют с ионогенными группами катионита, а хлорид-анионы с белками и вымываются из колонки.



Ионообменная хроматография с использованием ступенчатого элюирования



Эксклюзионная хроматография

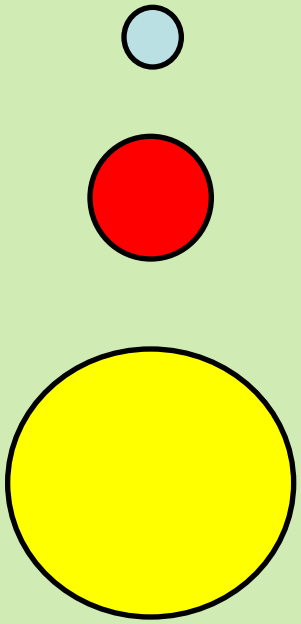
Эксклюзионная хроматография (ситовая, гель-фильтрационная хроматография) - разновидность хроматографии, в ходе которой молекулы веществ разделяются по размеру за счёт их разной способности проникать в поры неподвижной фазы.

Гель-фильтрационная хроматография

- **При этом первыми выходят из колонки наиболее крупные молекулы (бóльшей молекулярной массы), способные проникать в минимальное число пор стационарной фазы. Последними выходят вещества с малыми размерами молекул, свободно проникающие в поры.**
- ***В отличие от адсорбционной хроматографии, при гель-фильтрации стационарная фаза остается химически инертной и с разделяемыми веществами не взаимодействует.***

Гель-фильтрационная хроматография

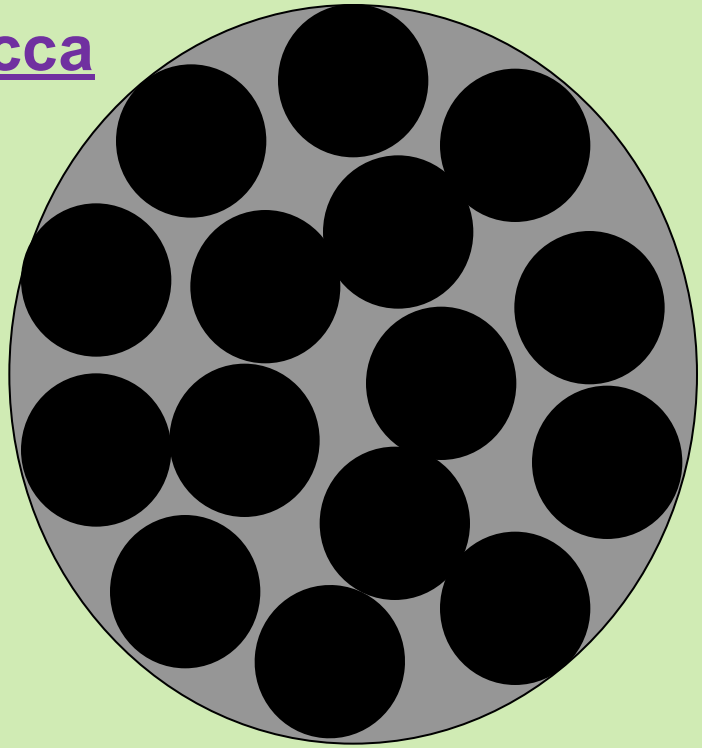
Размер **Молекулярная масса (дальтоны)**



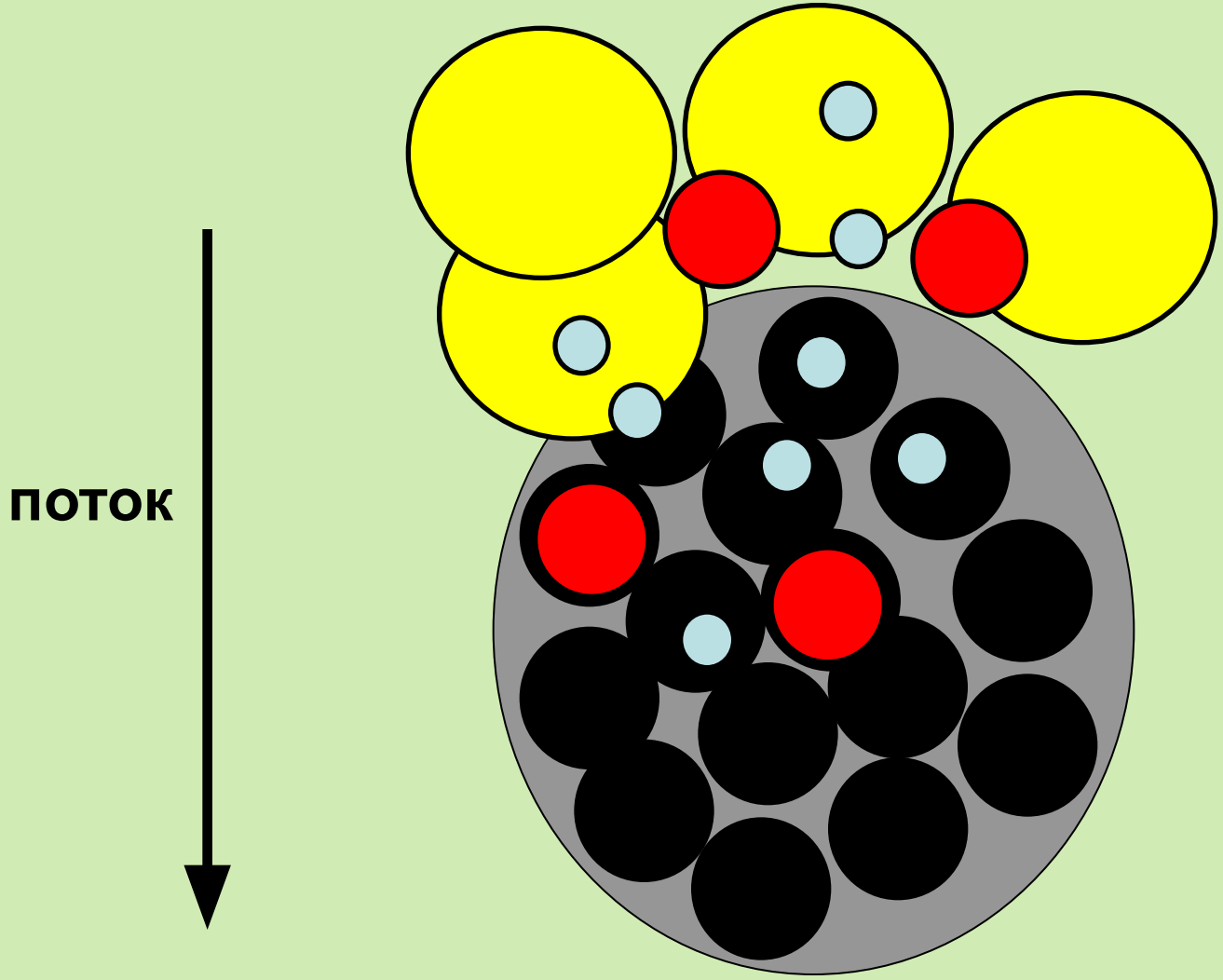
10,000

30,000

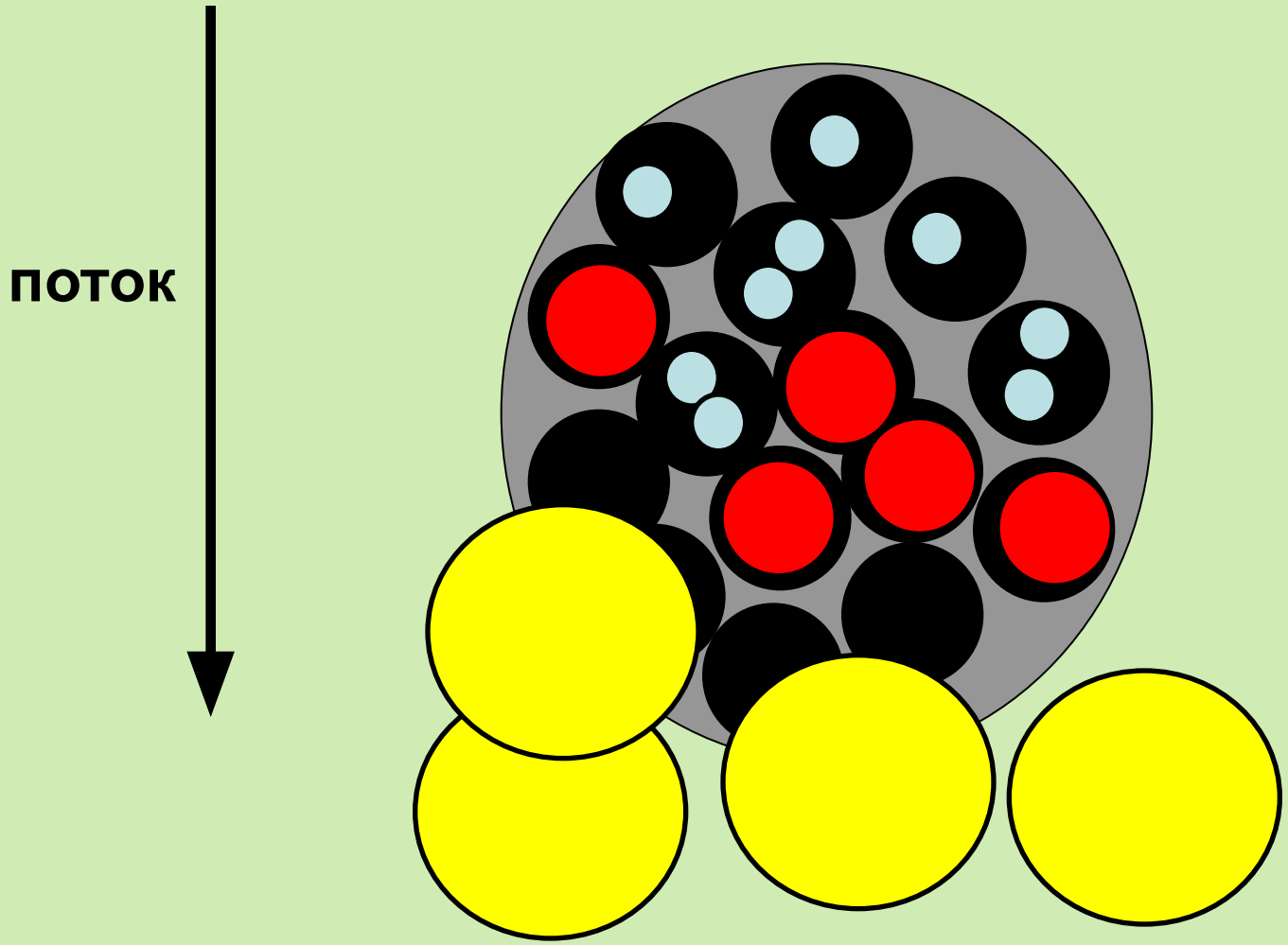
100,000



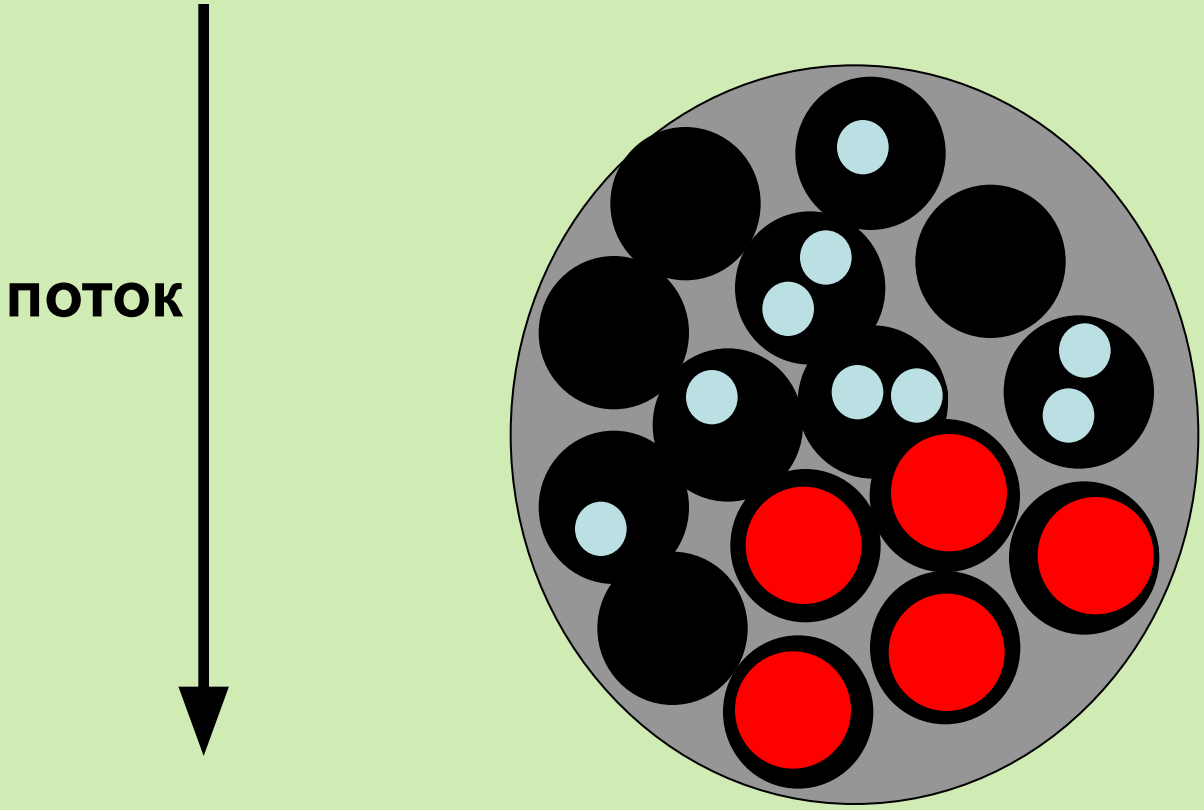
Гель-фильтрационная хроматография



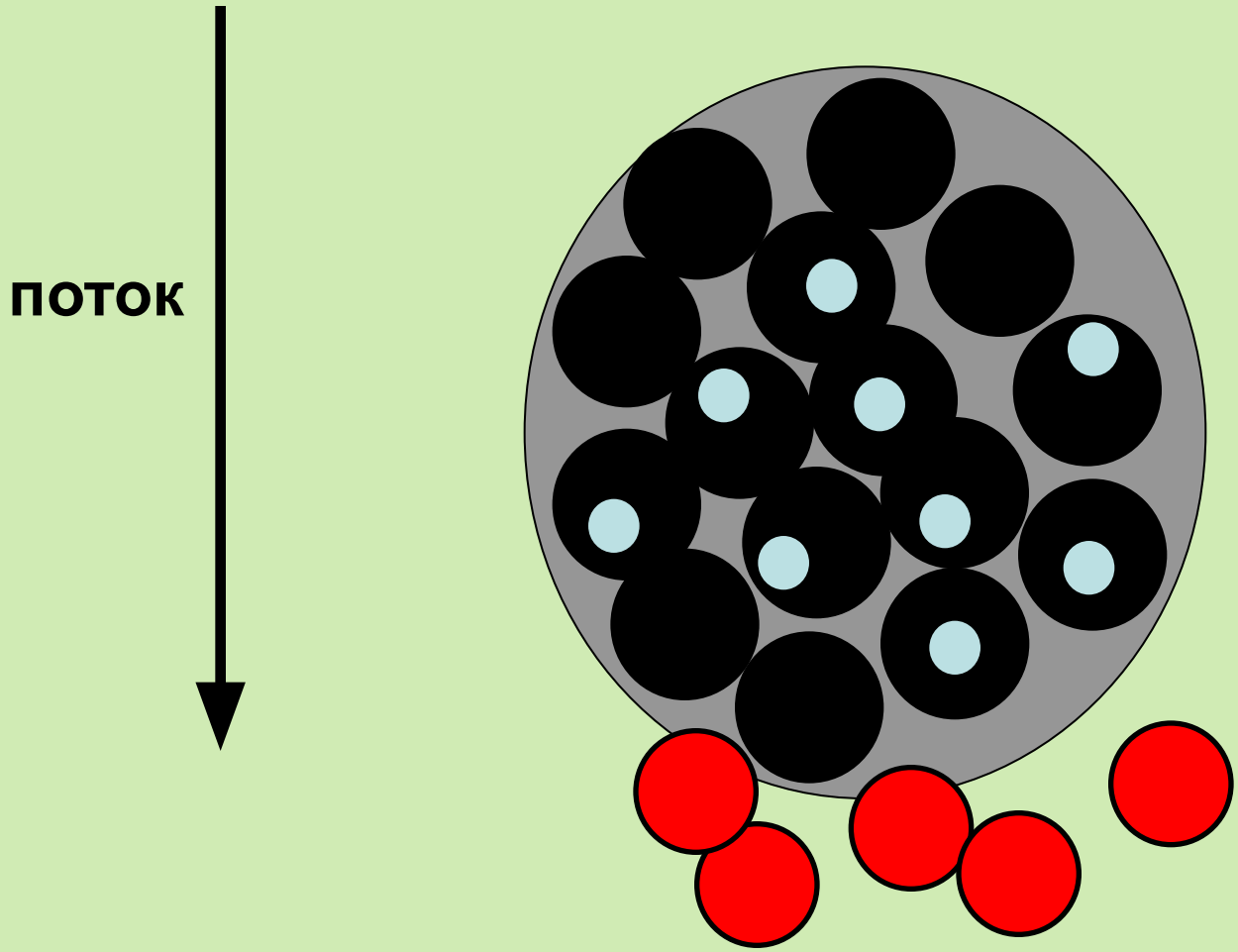
Гель-фильтрационная хроматография



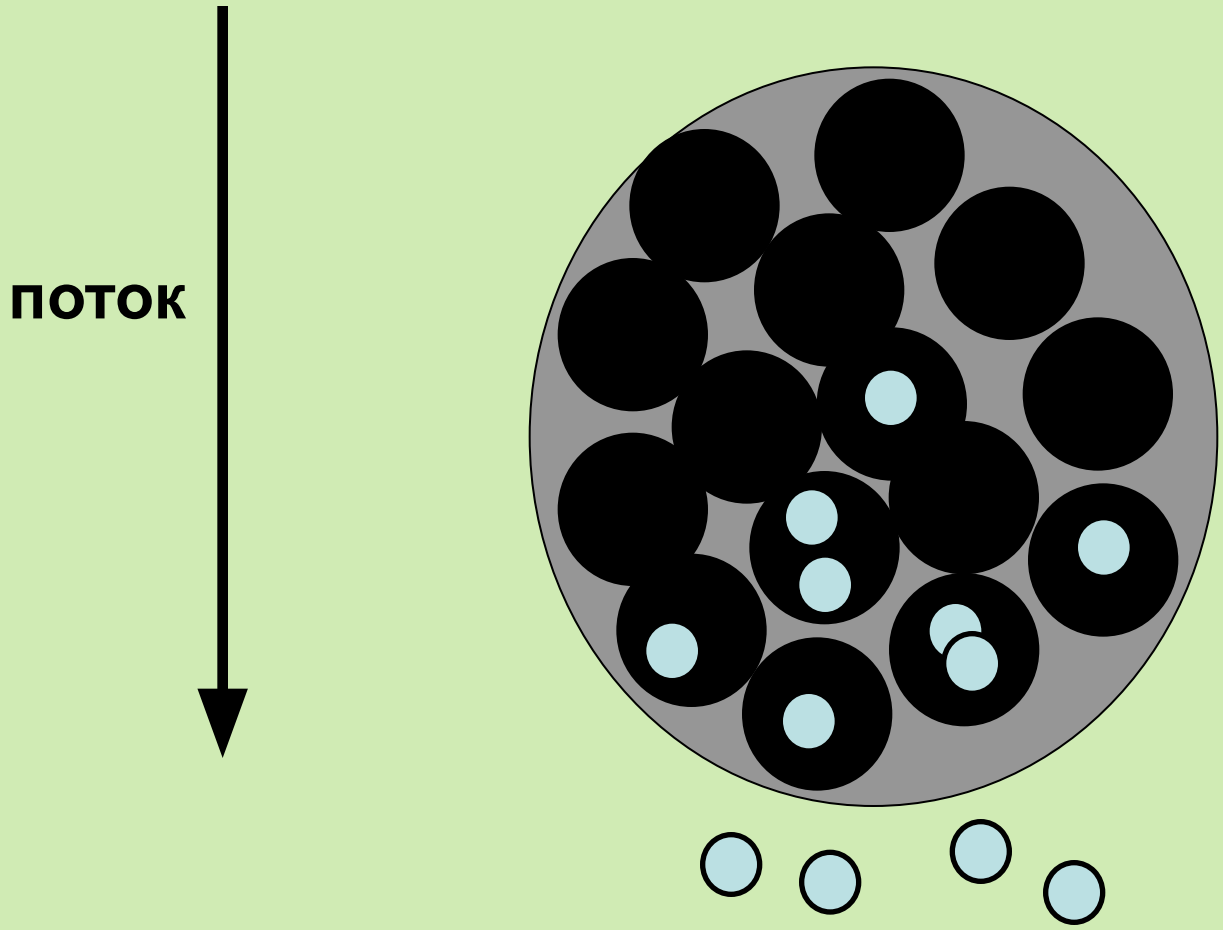
Гель-фильтрационная хроматография



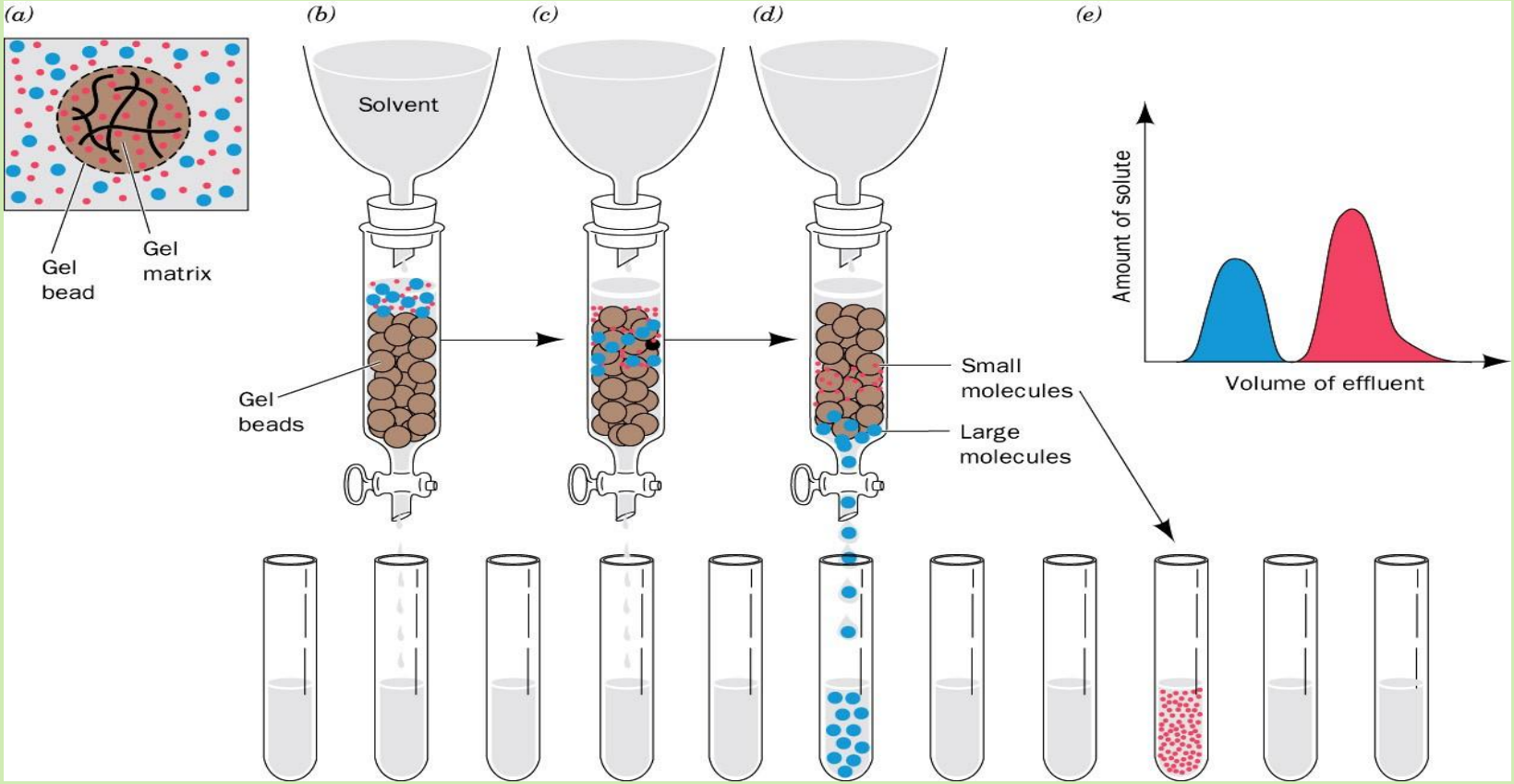
Гель-фильтрационная хроматография



Гель-фильтрационная хроматография



Гель-фильтрационная хроматография



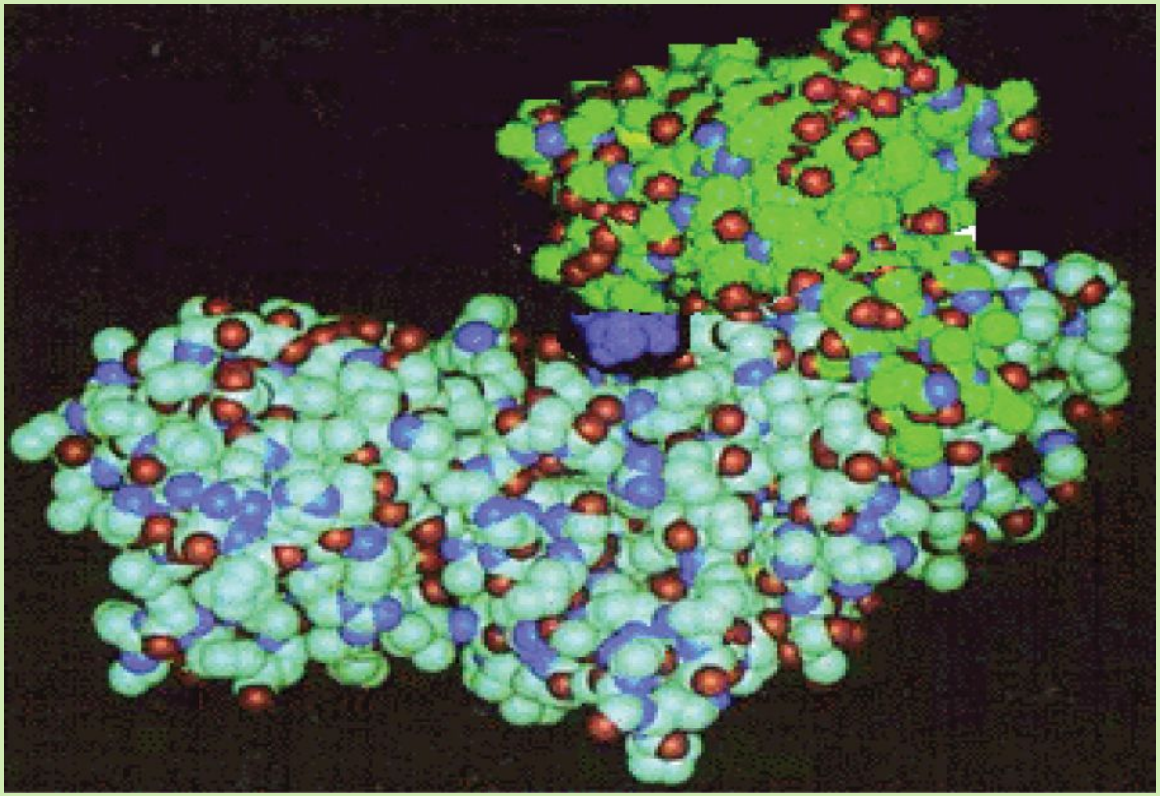
Афинная хроматография

АФФИННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ (от лат. *affinis* - родственный) (биоспецифичная хроматография, хроматография по сродству), метод очистки и разделения белков, основанный на их избирательном взаимодействии с лигандом, ковалентно связанным с инертным носителем.

Афинная хроматография

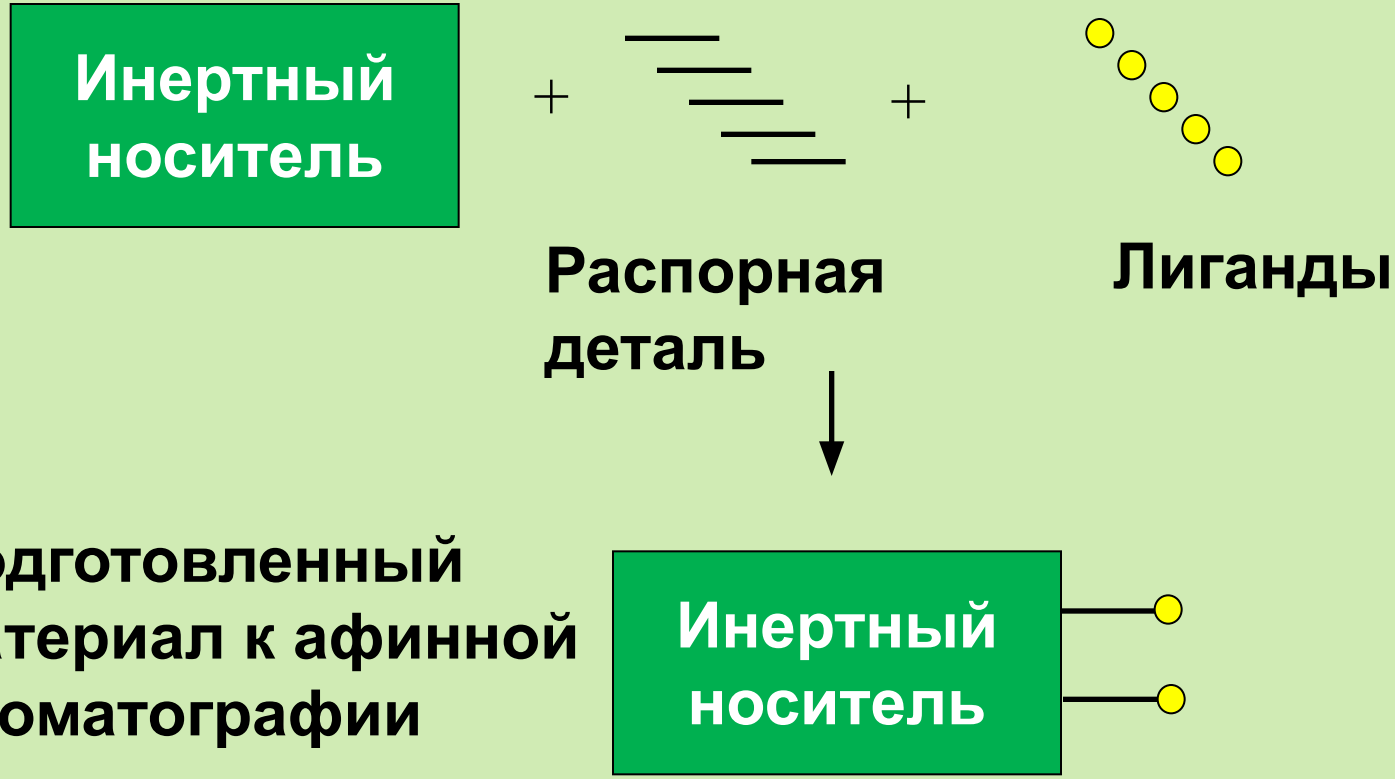
- ***Главная особенность аффинной хроматографии, состоит в том, что разделение основано на различии не физико-химических признаков молекулы (заряда, формы и размера), а специфических функциональных свойств, отличающих данный фермент от множества др. биополимеров.***

Афинная хроматография

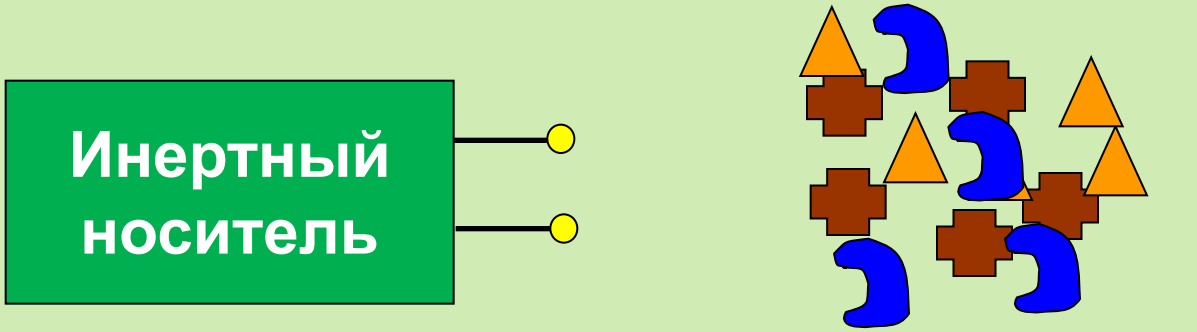


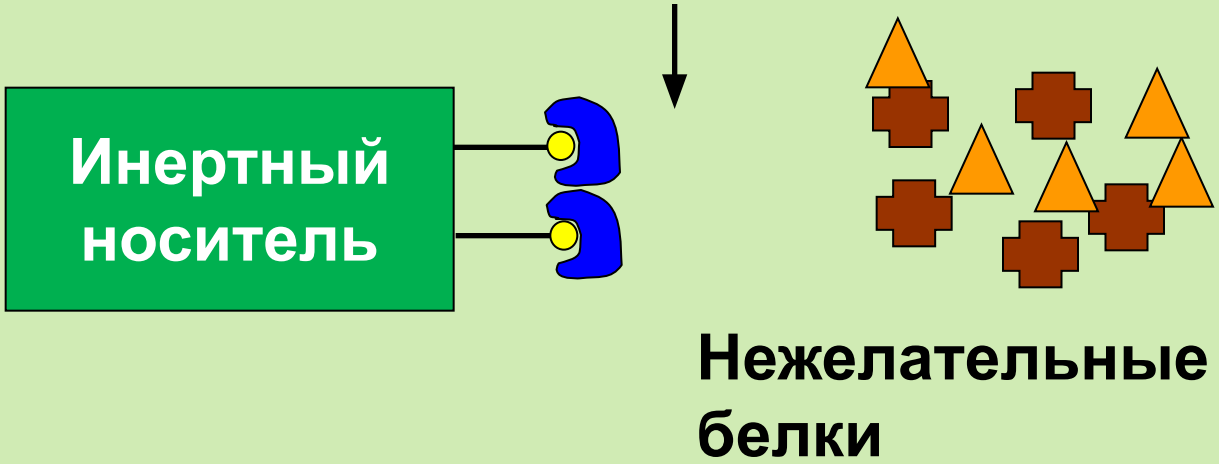
Гексокиназа имеет высокое сродство к глюкозе; ее функция состоит в том, чтобы обеспечить захват тканью глюкозы даже при низких концентрациях последней в крови.

Афинная хроматография

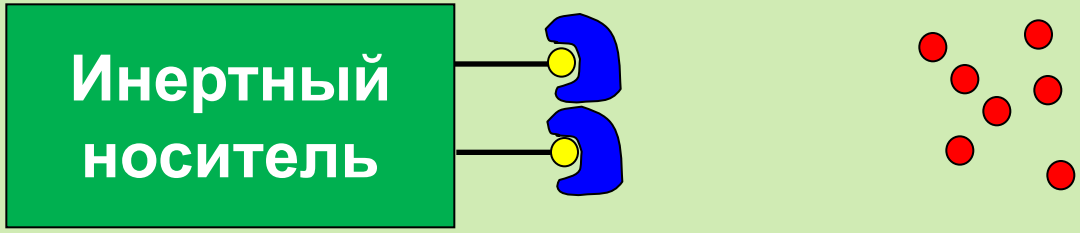


Афинная хроматография

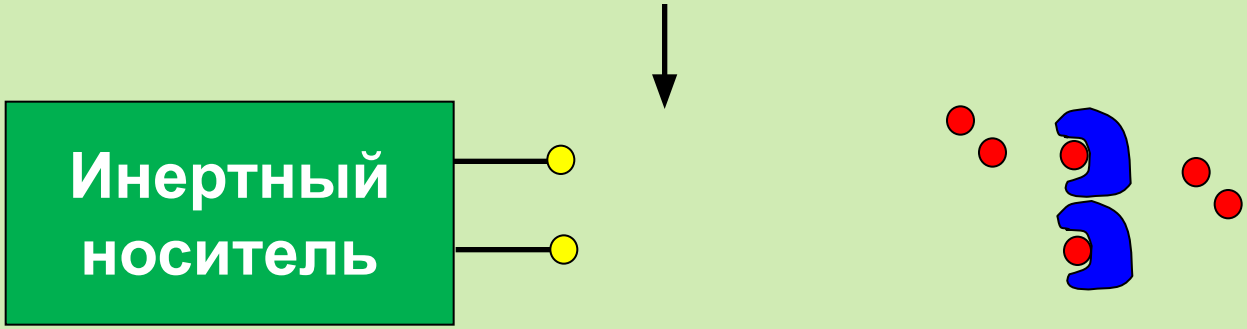




Афинная хроматография



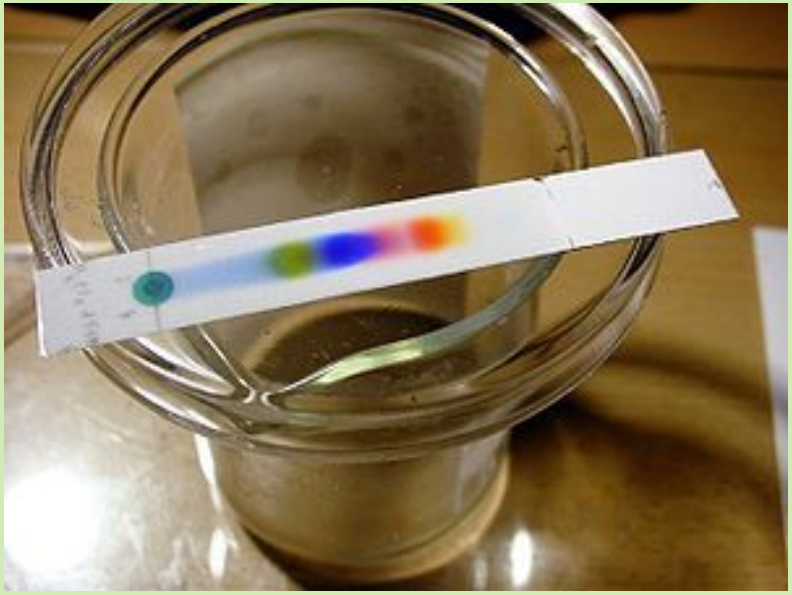
Элюция белков с конкурентоспособными лигандами



Очистка белков от конкурентноспособных лигандов путем диализа.

Распределительная хроматография

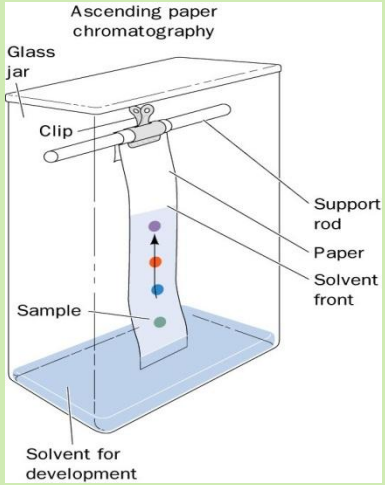
- **Тонкослойная хроматография (ТСХ) является планарной разновидностью жидкостной хроматографии, в которой подвижная фаза движется в пористой среде слоя адсорбента.**



Тонкослойная хроматография

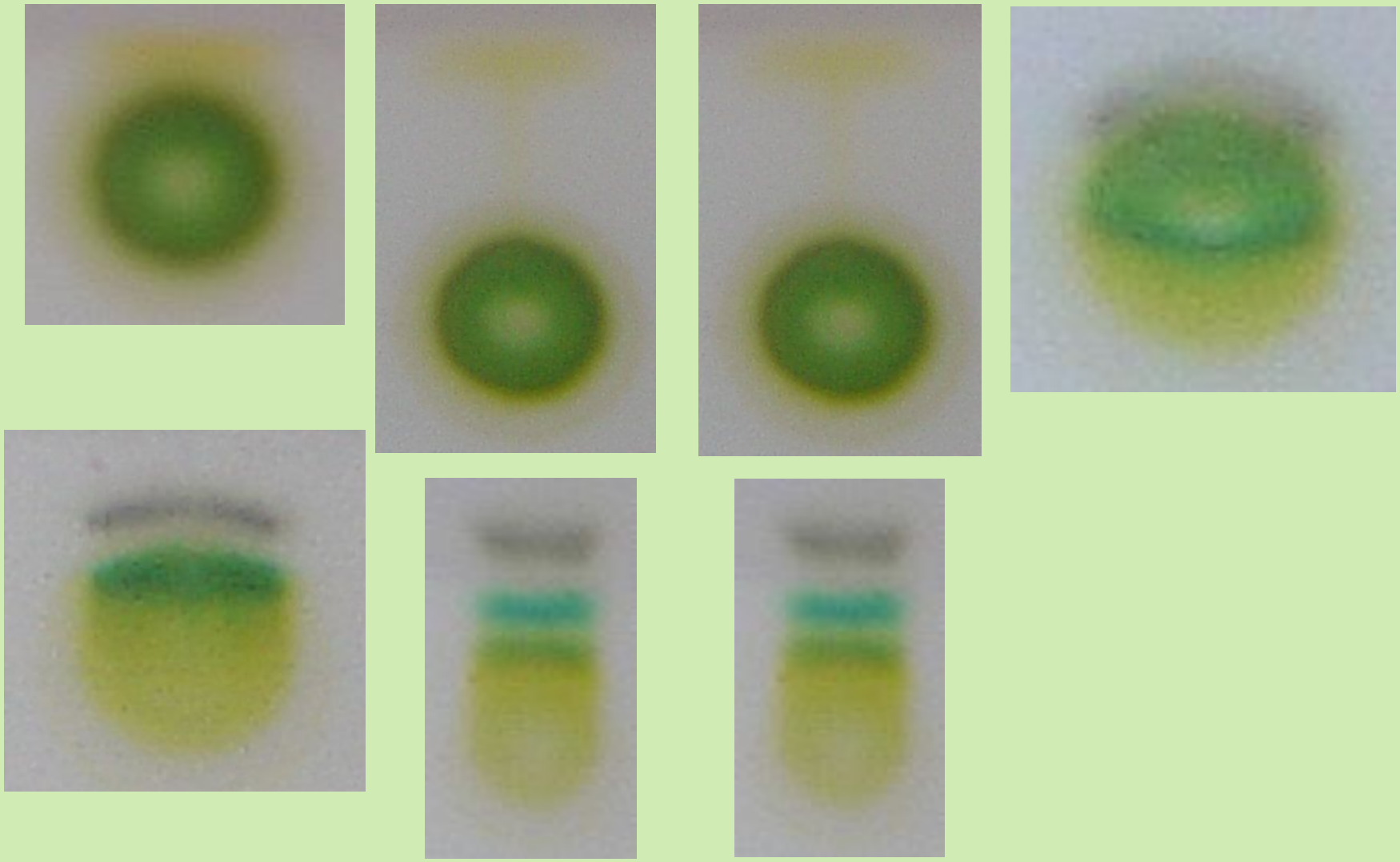
- **Исследуемый раствор распределяется между подвижной и неподвижной фазами в соответствии с его коэффициент распределения.**

$$K_p = \frac{C_{\text{в-ва в неподвижной фазе}}}{C_{\text{в-ва подвижной фазе}}}$$



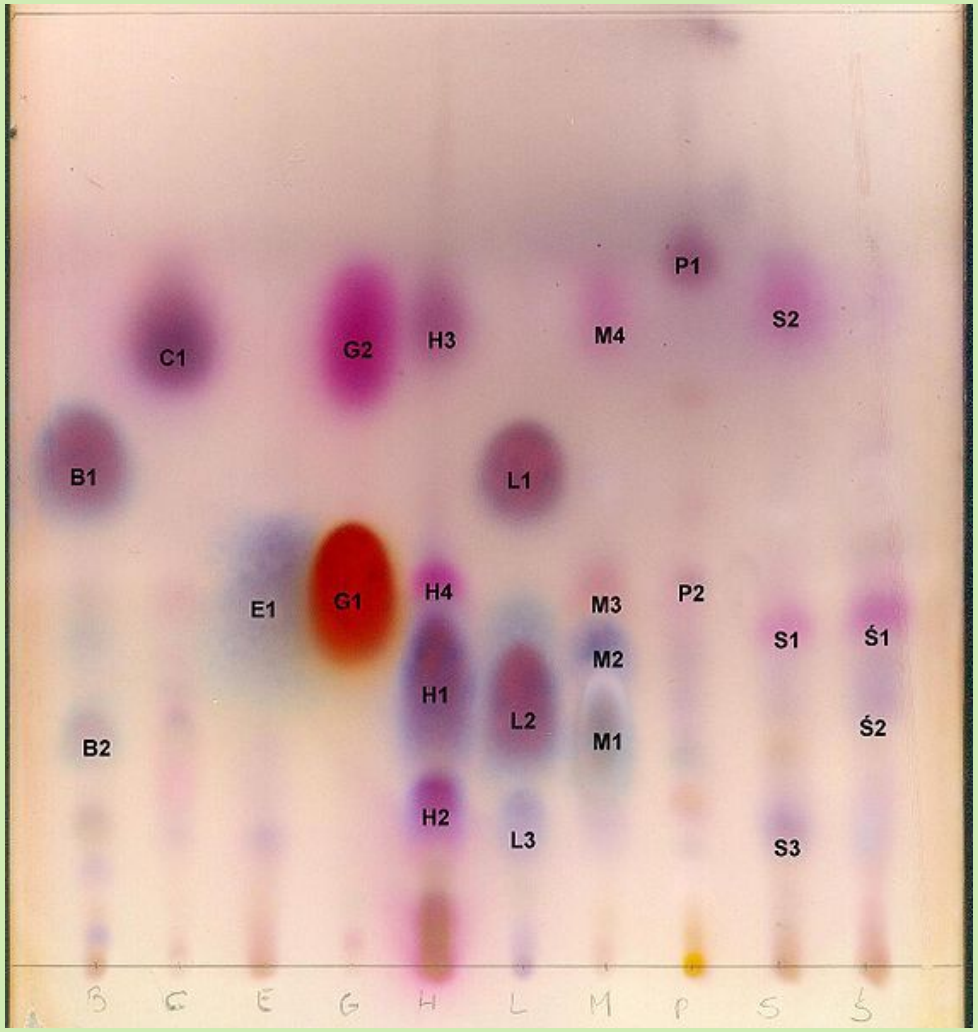
Бумажная хроматография

- **Молекулы разделяются в зависимости от их полярности.**



Развитие процесса хроматографирования во времени.

Препаративная и аналитическая ТСХ



- **Аналитическая ТСХ является качественным методом анализа веществ.**

СПАСИБО ЗА ВАШЕ ВНИМАНИЕ!