

Навчальна дисципліна «Медична хімія»

Лекція 5

Фізико-хімія поверхневих явищ. Основи адсорбційної терапії

1. Характеристика поверхневих явищ та їх значення.
2. Сорбція. Адсорбція. Біологічне значення.
3. Хроматографія.
4. Роль адсорбції в біології та медицині.

У будь-якому живому організмі міститься величезна кількість гетерогенних систем, на поверхні розділу яких відбуваються найважливіші біохімічні процеси:

- ✓ шкірні покриви;
- ✓ поверхня стінок кровоносних судин;
- ✓ слизові оболонки;
- ✓ мембрани ядер, мітохондрій і тощо.

Величини деяких поверхонь розділу в організмі людини:

- поверхня шкіри дорослої людини близько $1,5 \text{ м}^2$;
- площа поверхні еритроцитів крові людини близько 3500 м^2 ;
- сумарна площа поверхні 1 г білка 6000 м^2 ;
- сумарна величина поверхонь розділу в організмі кілька *десятків мільйонів квадратних метрів.*

Енергія системи (G) це сума двох складових – енергії об'єму фази (G_V) та поверхневої енергії (G_S):

$$G = G_V + G_S$$

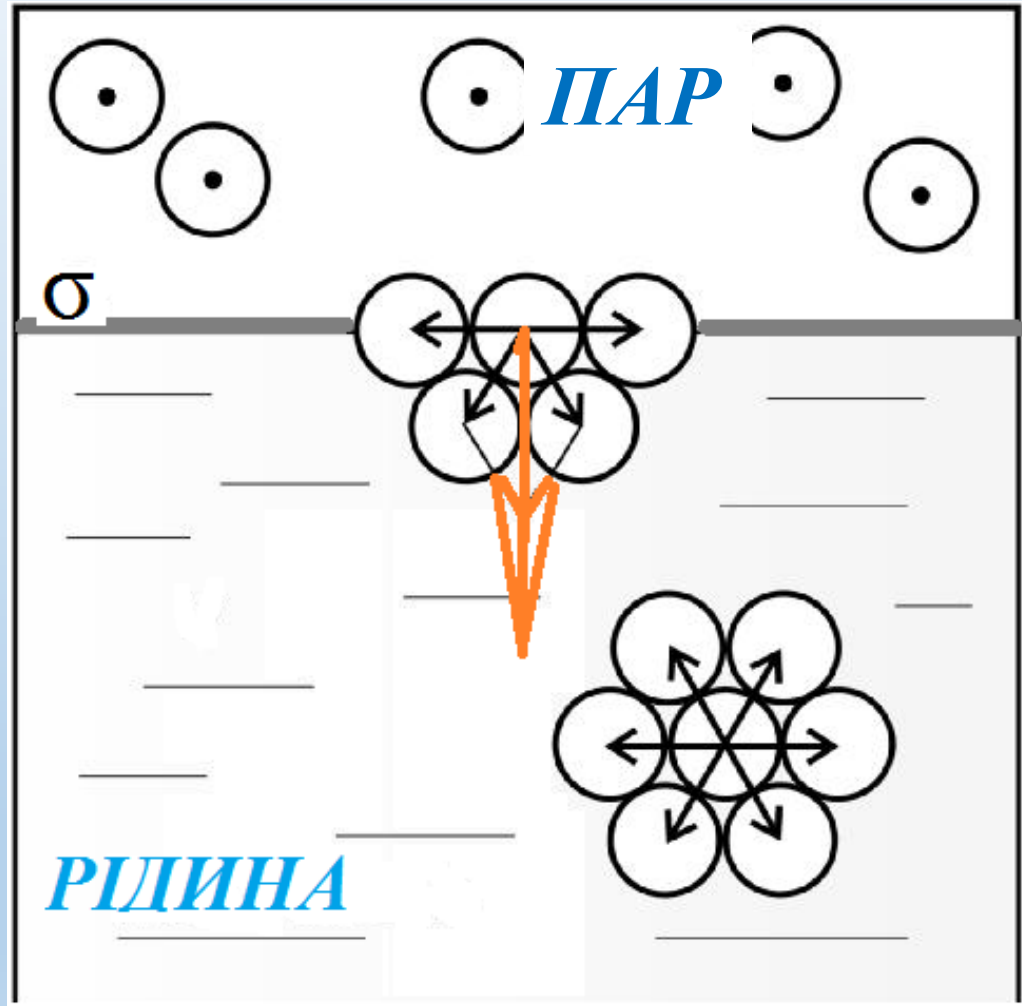
Якщо в системі $p, T = \text{const}$ і не відбувається ніяких хімічних перетворень, тоді $G_V = \text{const}$, *зменшення енергії* системи можна досягти тільки за рахунок *зниження поверхневої енергії* (G_S).

ШЛЯХИ ЗМЕНШЕННЯ ПОВЕРХНЕВОЇ ЕНЕРГІЇ:

- За рахунок зменшення поверхневого натягу (адсорбційні процеси);
- За рахунок зменшення міжфазної поверхні (коагуляція, коалесценція, структурування).

Самовільні процеси, що протікають на межі розділу двох фаз, називаються *поверхневими явищами*.

МЕХАНІЗМ ВИНИКНЕННЯ ВІЛЬНОЇ ПОВЕРХНЕВОЇ ЕНЕРГІЇ



Внаслідок некомпенсованості сил міжмолекулярної взаємодії, поверхневий шар має надлишкову вільну енергію G_s (в порівнянні з об'ємом рідини).

ПОВЕРХНЕВА ЕНЕРГІЯ

Поверхнева енергія (G_s) залежить від величини поверхневого натягу (σ) і площі міжфазної поверхні (S). Ця залежність виражається рівнянням:

$$G_s = \sigma S,$$

де

G_s – вільна поверхнева енергія Гіббса [кДж або (Н·м)],

σ – поверхневий натяг (або *питома поверхнева енергія*) [кДж/м² або Н/м],

S – площа поверхні [м²]

Поверхневий натяг σ (вільна поверхнева енергія) – це ТД функція, що характеризує енергію міжмолекулярної взаємодії частинок на поверхні розділу фаз з частинками кожної з контактуючих поверхонь:

$$\sigma = \frac{Gs}{S} \quad \left(\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}, \quad \frac{\text{Н}}{\text{м}} \right)$$



Поверхневий натяг залежить:

1. Природи рідини;
2. Температури: $T \uparrow$, $\sigma \downarrow$
3. Тиску: $p \uparrow$, $\sigma \downarrow$
4. Природи та концентрації розчинених речовин (може $\downarrow$, $\uparrow$ і не впливати).

Поверхневий натяг - важлива характеристика біологічних рідин.

У нормі σ крові дорівнює $45,4 \times 10^{-3}$ н/м. Зміни σ крові свідчать про наявність онкологічних захворювань, анафілактичного шоку та інших захворювань.

Всі речовини, за своєю здатністю впливати на поверхневий натяг рідин підрозділяються на:

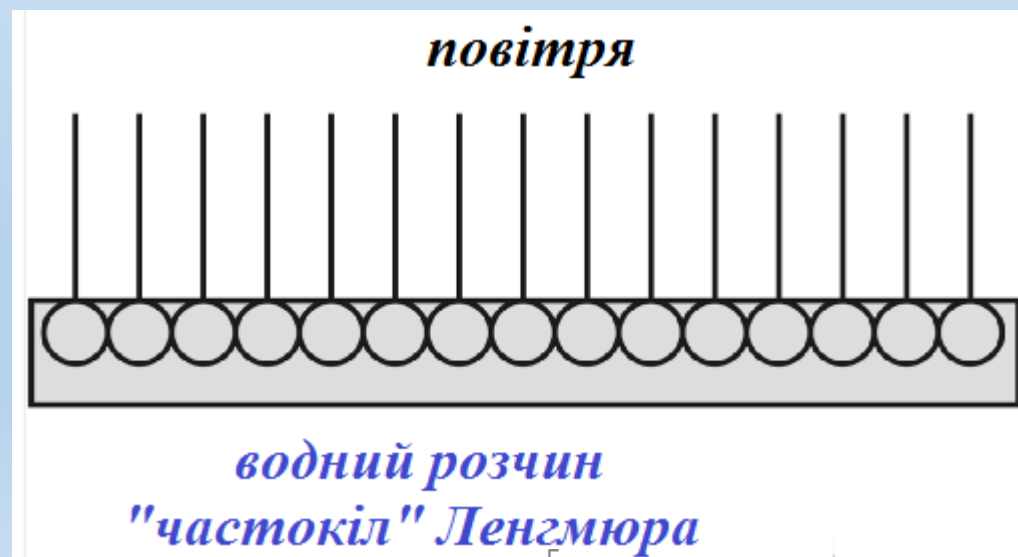
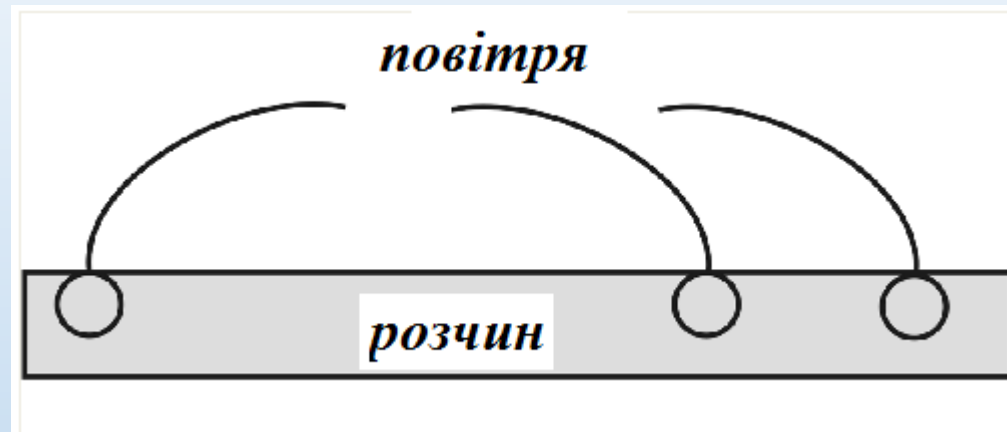
- ❑ *Поверхнево-активні речовини (ПАР);*
- ❑ *Поверхнево-інактивні речовини (ПІР);*
- ❑ *Поверхнево-неактивні речовини (ПАР).*

Поверхнево-активними (ПАР) називаються речовини, які зменшують поверхневий натяг рідин. Їх молекули дифільні і асиметричні; вони складаються з неполярного гідрофобного радикалу і полярної гідрофільної групи

Дифільність – це наявність в одній молекулі одночасно полярної групи і неполярного вуглеводневого або ароматичного радикалу.



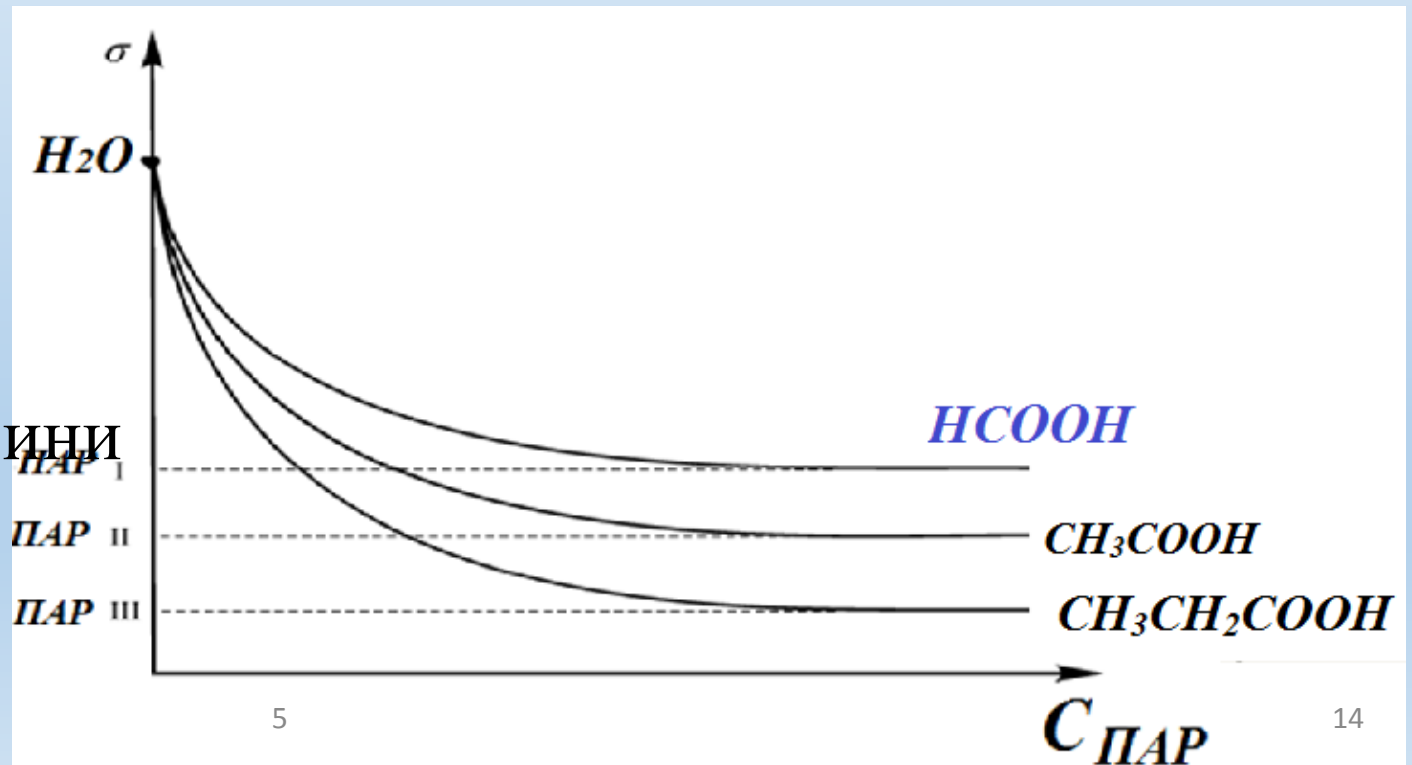
Полярна група добре гідратується і обумовлює спорідненість **ПАР** до води. Гідрофобний радикал є причиною низької розчинності **ПАР** у воді.

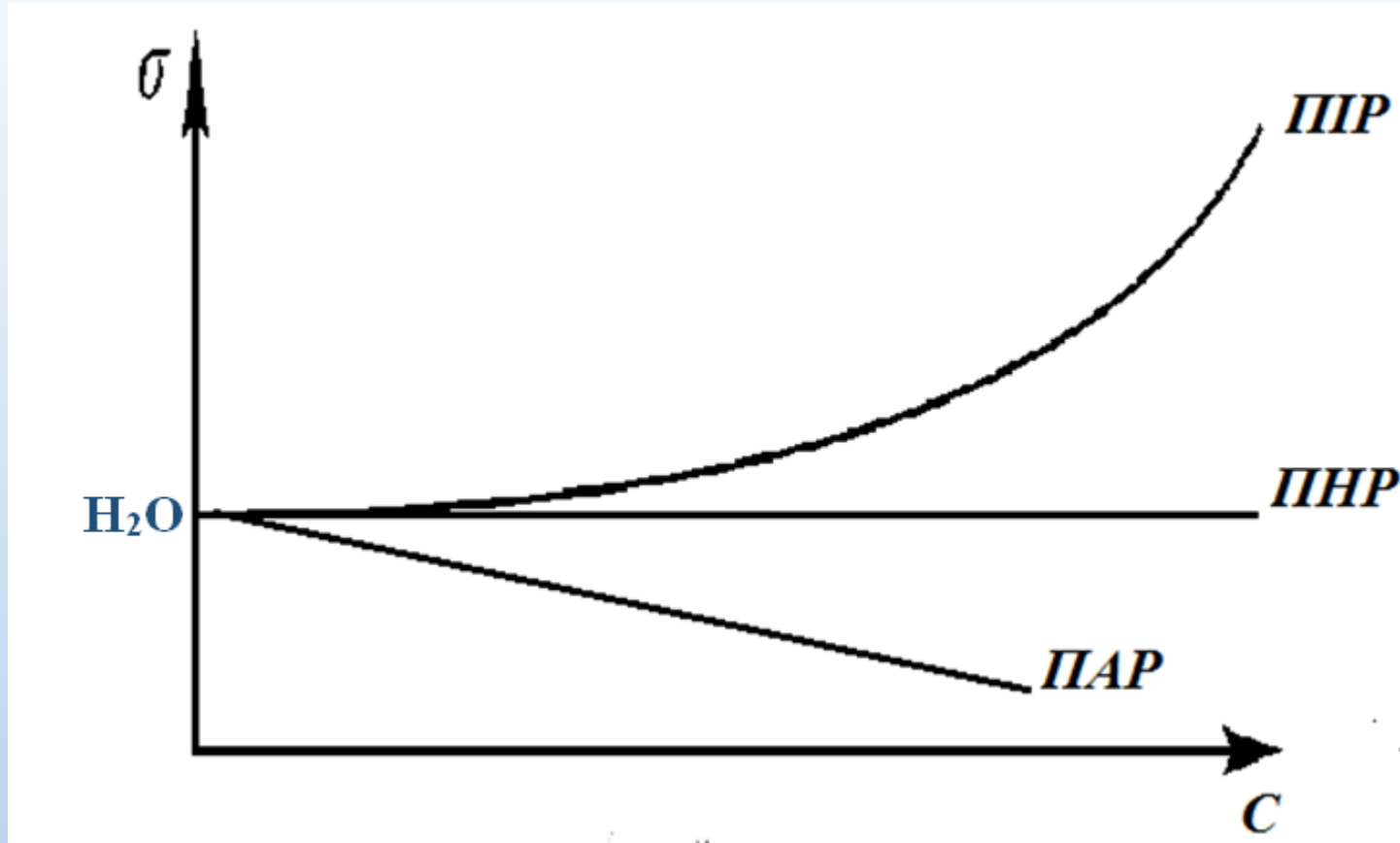


Ізотерми поверхневого натягу ПАР, що відрізняються різною довжиною вуглеводневого радикала

Для членів одного гомологічного ряду (спиртів, амінів або карбонових кислот) виконується правило Дюкло-Траубе (1888): зі збільшенням довжини гідрофобного радикала на групу **-CH₂-** поверхнева активність ПАР зростає в 3-3,5 рази при однаковій молярній концентрації.

Залежність σ при $T=\text{const}$ від концентрації розчиненої речовини наз. *ізотермою поверхневого натягу*





Залежність поверхневого натягу водного розчину від концентрації ПАВ, ПНР і не впливають на величину поверхневого натягу речовин ПНР.

II. Сорбція. Адсорбція. Біологічне значення.

Процес самовільного поглинання газів, пару або розчинених речовин, поверхнею твердих тіл або рідин називається **сорбцією**.

Речовина, яка поглинає – **сорбент**, а
речовина, яка поглинається – **сорбат**.

Процес, зворотній сорбції називається – **десорбцією**.

Класифікація сорбційних явищ

I. У залежності від того, наскільки глибоко проникають частинки сорбтиву у сорбент :

Адсорбція — процес поглинання речовини тільки поверхнею тіла.

Абсорбція — процес поглинання речовини всім об'ємом сорбенту.

II. У залежності від характеру взаємодії частинок сорбенту і сорбтива:

- фізична – за рахунок сил Ван-дер-Ваальса;
- хімічна – *хемосорбція* – у результаті процесу поглинання відбувається хімічна взаємодія, виділяється велика кількість тепла

Всі поверхні розділу залежно від агрегатного стану на межі фаз ділять на 2 типу:

1. Рухливі поверхні розділу: між рідиною і газом (Р-Г) і двома не змішуються рідинами (Р-Р).
2. Нерухомі поверхні розділу: між твердим тілом і газом (Т-Г), твердим тілом і рідиною (Т-Р).

АДСОРБЦІЯ НА МЕЖІ РОЗЧИН-ГАЗ

Залежність адсорбції ПАР від їх концентрації в розчині описується рівнянням Гіббса (1878):

$$\Gamma = - \frac{\Delta \sigma}{\Delta c} \times \frac{C_{\text{ПАР}}}{RT}$$

Γ – адсорбція, моль/м²;

C – рівноважна концентрація розчиненої речовини, моль/дм³;

R – універсальна газова стала, 8,314 Дж/моль·К;

T – температура, К;

$\Delta \sigma$ - зміна поверхневого натягу, Дж/м²

ΔC – зміна концентрації, моль/дм³.

Величина $\frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$ називається *поверхневою активністю (g)*
(Дж·м/моль)

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} > 0, \quad \Gamma < 0 \quad (\text{ПІР})$$

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} < 0, \quad \Gamma > 0 \quad (\text{ПАР})$$

АДСОРБЦІЯ НА МЕЖІ ТВЕРДЕ ТІЛО-ГАЗ

Тверді тіла мають:

**енергетично
неоднорідну поверхню**

**певний запас вільної
поверхневої енергії**

**знижується
внаслідок**

адсорбції речовин

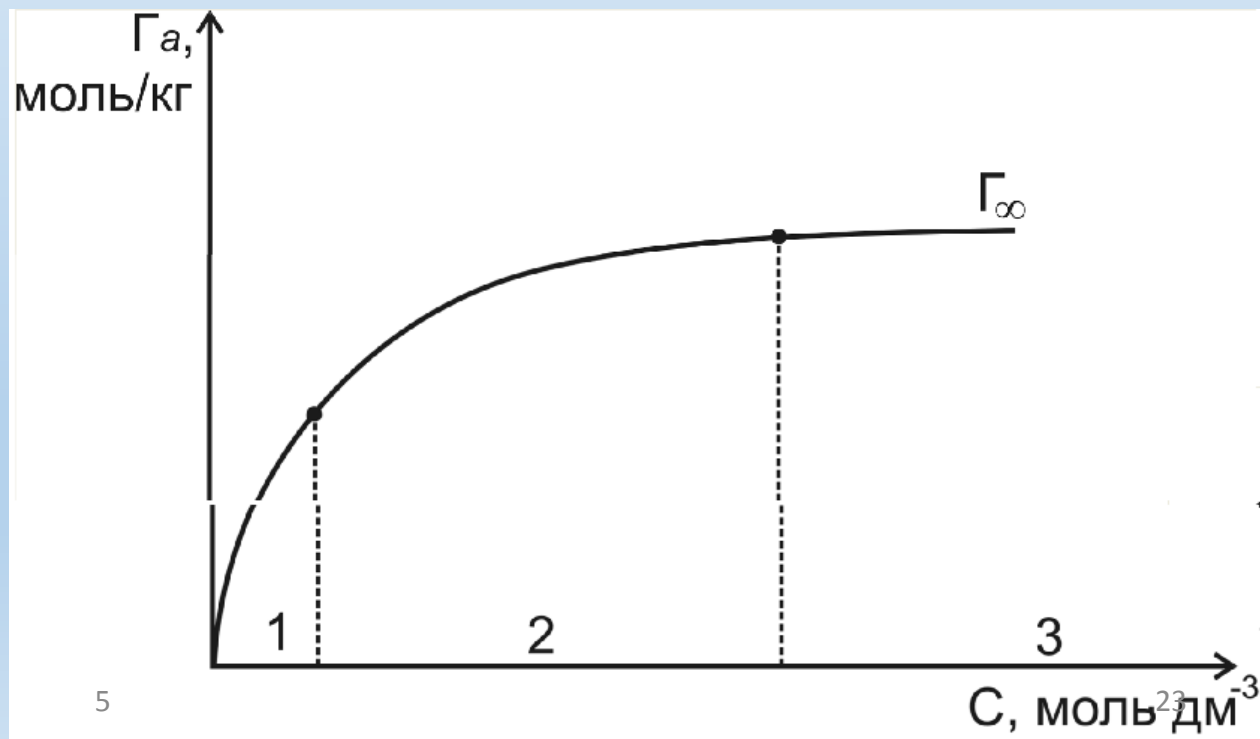
**Таким чином, на поверхні твердого тіла
можуть адсорбуватись речовини, які
знижують його поверхневий натяг.**

АДСОРБЦІЯ НА МЕЖІ ТВЕРДЕ ТІЛО-ГАЗ

Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра (1915)

Ленгмюром виведена залежність адсорбції від концентрації речовини - рівняння ізотерми Ленгмюра:

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



АДСОРБЦІЯ НА МЕЖІ ТВЕРДЕ ТІЛО-РІДИНА

Для обчислення молекулярної адсорбції використовують емпіричне рівняння Фрейндліха:

$$x/m = kc^{1/n} \quad \text{або} \quad x/m = kp^{1/n}$$

x – кількість адсорбованої речовини (моль)

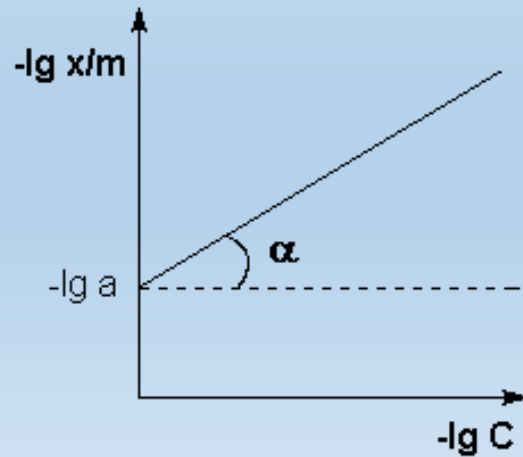
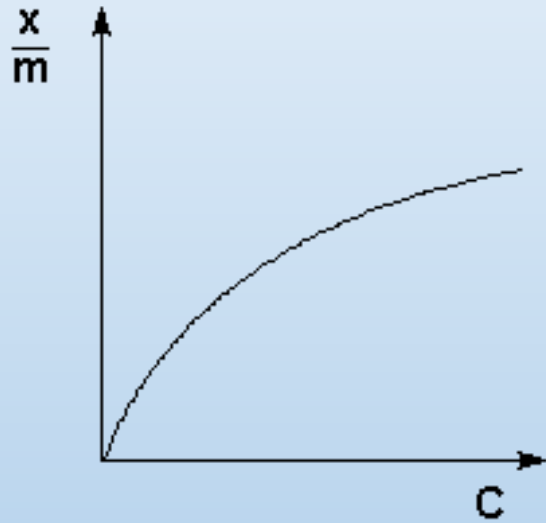
m – маса адсорбента (грам),

p – рівноважний тиск в газовій фазі,

c – рівноважна концентрація в рідкій фазі,

k – константа Фрейндліха,

n – параметр рівняння.



У фармації використовують різні види *адсорбентів* (активоване вугілля, ентеросгель й ін.).

Іоніти використовують при консервуванні крові; діагностики та терапії захворювань, пов'язаних з порушенням йонного балансу в органах та тканинах, нормалізують кислотність шлункового соку та знижують больові симптоми, вони здатні локалізувати та виводити з організму іонізовані частинки та радіоактивні елементи; для мінералізації води та знешкодження промислових стічних вод; у промисловому виробництві різних антибіотиків та алкалоїдів.

Нестійкість колоїдних систем проявляється в тому, що вони завжди прагнуть перейти в більш енергетично вигідний стан з мінімально можливою поверхневою енергією або за рахунок зниження поверхневого натягу (адсорбційні процеси), або за рахунок зменшення міжфазної поверхні (коагуляція, коалесценція, структуроутворення).