

Тема 7. Фізико-хімія поверхневих явищ

7.1. Поверхневі явища

Колоїдна хімія – наука про дисперсні системи і поверхневі явища. Колоїдно-хімічні закономірності виявляються у рослинному і тваринному світі, практично в усіх сферах діяльності людини.

Поверхневими називають явища, які пов'язані з особливостями поверхні поділу фаз. Вони обумовлені поверхневою енергією і властивостями дисперсних систем. Проходження біохімічних процесів на поверхні поділу фаз складає основу життєдіяльності. Первинним актом транспортування речовин крізь біологічну мембрану є адсорбція речовини на біомембрані; еритроцити адсорбують та розносять α -амінокислоти до різних органів; дія біокаталізатора починається з адсорбції субстрату на поверхні ферменту.

Поверхневий натяг є важливим параметром, який визначає властивості поверхні поділу фаз. Поверхня поділу фаз має вільну поверхневу енергію внаслідок того, що міжмолекулярні сили зчеплення на межі поділу фаз не однакові. Розглянемо систему рідина – газ (Р-Г): молекули, які знаходяться всередині рідини, оточені такими самими молекулами і їх силові поля повністю компенсовані (рис.4.1). Молекули, які перебувають на межі поділу фаз, зазнають неоднакового притягання з боку молекул рідкого та газоподібного середовищ і мають некомпенсовані силові поля. Молекули рідини на поверхні зазнають дії сил, які намагаються втягнути їх всередину, при цьому поверхня рідини зменшується.

Поверхневим натягом є сила, розрахована на одиницю довжини периметра, який омежує поверхню рідини, Н/м : $\sigma = F/S$. Для води поверхневий натяг $72,75 \text{ мДж/м}^2$ або $7,3 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м}$, для олії він складає 33 мДж/м^2 , тобто набагато менший.

Речовини, які зменшують поверхневий натяг чистих розчинників і концентруються на поверхні поділу фаз, мають назву *поверхнево-активних речовин (ПАР)*. До них належать органічні кислоти (R-COOH), спирти (R-OH), аміни (R-NH₂), сульфопохідні (R-SO₃H), синтетичні миючі засоби, мила, білки тощо.

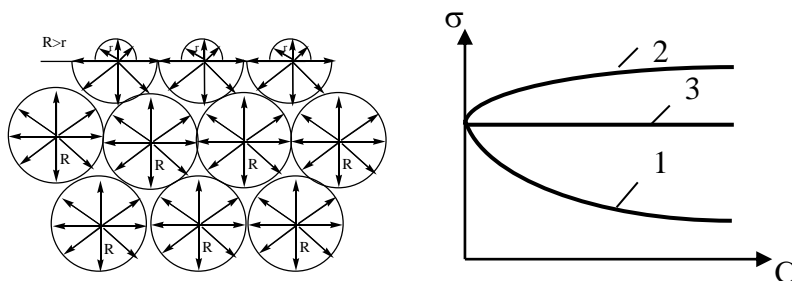


Рисунок 7.1 – Схема дії міжмолекулярних сил всередині рідини та на її поверхні

Рисунок 7.2 – Ізотерма поверхневого натягу: 1- для поверхнево-активних речовин; 2- для поверхнево-інактивних речовин; 3 – для речовин, які не впливають на поверхневий натяг; σ_0 - поверхневий натяг чистого розчинника

Молекула ПАР дифільна і має полярну і неполярну частини. Полярна частина гідрофільна і сприяє розчиненню ПАР у воді, а неполярна частина гідрофобна і сприяє розчиненню ПАР у неполярних розчинниках. При розчиненні ПАР у воді поверхневий натяг зменшується (поверхневий натяг 0,005 М розчину стеарату натрію приблизно 30 мДж/м^2). При додаванні ПАР у рідину взаємодія їх з диполем води (розчинника) слабкіша, ніж взаємодія між молекулами води, і молекули ПАР виштовхуються в поверхневий шар, де концентруються. Підвищення концентрації ПАР приводить до зниження поверхневого натягу, що можна виразити ізотермою поверхневого натягу (рис.7.2)

Здатність речовини при адсорбції на межі поділу фаз знижувати поверхневий натяг залежно від його концентрації в об'ємі називають *поверхневою активністю* ($\Delta\sigma/\Delta C$). Для ПАР $\Delta\sigma/\Delta C < 0$, а адсорбція більше нуля (позитивна).

Поверхнева активність ПАР одного гомологічного ряду збільшується в 3-3,5 разу при збільшенні вуглеводневого радикалу на одну $-\text{CH}_2-$ групу (*правило Дюкло-Траубе*). Дія правила обмежена кількістю атомів вуглецю у молекулі ($< C_8$). Збільшення атомів вуглецю приводить до зменшення поверхневого натягу, але не в такій залежності.

Речовини, які збільшують поверхневий натяг рідини, називають *поверхнево-інактивними речовинами (ПІР)*. До них належать неорганічні соли, кислоти, основи (рис.7.2). Концентрація ПІР у поверхневому шарі менша, ніж в об'ємі, і поверхнева активність більша нуля ($\Delta\sigma/\Delta C > 0$), а адсорбція негативна.

Деякі речовини, наприклад багатоатомні спирти (гліцерин, етиленгліколь), вуглеводи, не впливають на поверхневий натяг ($\Delta\sigma/\Delta C = 0$). Вони рівномірно розподілені в об'ємі розчинника і на поверхні поділу фаз (рис.7.2). Адсорбція не спостерігається.

Мимовільне накопичення однієї речовини на межі поділу фаз називається *адсорбцією*. Адсорбція є поверхневим явищем і відбувається мимовільно. Речовина на поверхні якої відбувається адсорбція, є *адсорбент*; речовина, яка адсорбується, має назву *адсорбтив*; надлишок адсорбтиву у розчині називається *адсорбатом*.

Залежно від агрегатного стану адсорбенту і адсорбтиву розрізняють адсорбцію на межі твердого тіла та газу (Т-Г); рідини і газу (Р-Г); рідини і ПАР (Р-Р); твердого тіла і рідини (Т-Р).

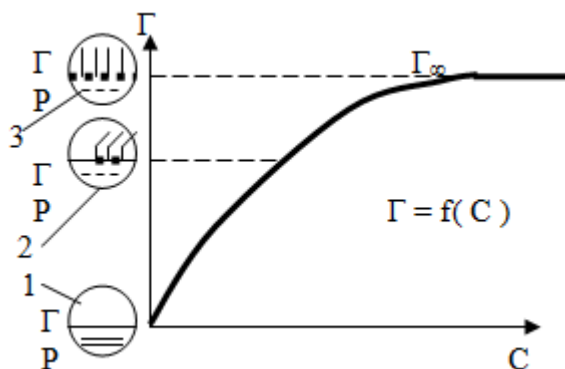


Рисунок 7.3 – Ізотерма адсорбції поверхнево-активної речовини. 1- чистий розчинник; 2 - ненасичений мономолекулярний шар ПАР; 3 - насичений мономолекулярний шар ПАР

Розглянемо адсорбцію Р-ПАР. Залежність між адсорбцією, концентрацією ПАР та зміною поверхневого натягу виражає фундаментальне рівняння Гіббса, $[\text{моль}/\text{м}^2]$

$$\Gamma = -C/RT / (\Delta\sigma/\Delta C),$$

де $\Delta\sigma$ - зміна поверхневого натягу, що відповідає зміні концентрації ΔC ; $\Delta\sigma/\Delta C$ – поверхнева активність; R - універсальна газова стала; T - температура.

Виходячи з експериментальних даних на основі рівняння Гіббса будують ізотерму адсорбції $\Gamma = f(C)$ (рис. 7.3).

Внаслідок дифільної будови молекули ПАР адсорбуються на межі поділу фаз вода-повітря, при цьому орієнтуються певним чином. Гідрофільна частина молекули (позначена кружком) має спорідненість з полярними молекулами води і взаємодіє з нею, а неполярна гідрофобна частина (позначена паличкою) виштовхується у неполярну фазу (повітря). При деякій концентрації розчину ПАР встановлюється гранична адсорбція, і на поверхні води утворюється моношар, тобто один ряд адсорбованих молекул. *Гранична адсорбція* – це адсорбція у момент утворення моношару адсорбату, складеного із молекул ПАР. В цей час адсорбція не зростає і залишається постійною, оскільки поверхневий шар повністю заповнений (процес динамічний). Доведено, що 1 м^2 площі адсорбційного моношару

вміщує одну і ту саму мінімальну кількість ПАР одного гомологічного ряду, тому можна розрахувати площину однієї молекули, яку вона займає

$$S_0 = 1 / (\Gamma_\infty N_A),$$

де N_A – число Авогадро, яке дорівнює $6,024 \cdot 10^{23}$.

Товщина моношару залежить від довжини вуглецевого радикала. Товщину моношару визначають за формулою

$$\delta = (\Gamma_\infty M) / \rho,$$

де M – молекулярна маса ПАР; ρ – густина.

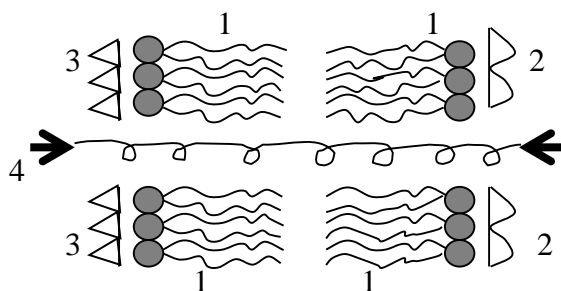


Рисунок 7.4 – Схема будови біологічної мембрани типу сендвіча: 1- подвійний шар фосфоліпідів; 2 – шар білків; 3 – шар полісахаридів; 4 – білки, які пронизують наскрізь біомембрану

В основу сучасних уявлень про будову біологічних мембран покладено теорію про будову мономолекулярного шару. Біологічна мембрана клітини складається з двох шарів фосфоліпідів, молекули яких у водних розчинах організму утворюють багатомолекулярні структури, які мають певне упорядковане розміщення. Гідрофобні частини молекули фосфоліпідів повернуті всередину і взаємодіють одна з одною. Гідрофільні частини повернені - назовні і взаємодіють з водою, при цьому на них адсорбовані молекули фібрилярних і глобулярних білків, полісахаридів (рис.7.4).

Білки можуть бути як на поверхні біомембран, так і пронизувати наскрізь біомембрану. Вважають, що активний транспорт речовин крізь мембрану здійснюється внаслідок конформаційних змін білків, які пронизують біологічну мембрану.

Адсорбція на твердих поверхнях. Характерною особливістю твердих поверхонь є пористість. Тверді поверхні як адсорбентів використовують для адсорбції газів (Т-Г) або рідин (Т-Р). Адсорбція газів і рідини залежить від структури адсорбенту. В медичній практиці застосовують різні сорбенти, найбільш поширені активоване вугілля і силікагель.

Активоване вугілля є основним адсорбентом у гемосорбції, при цьому адсорбуються жирні кислоти, органічні кислоти, індоли, скатоли, гуанідинові основи, білірубін та ін. Іонообмінні смоли поглинають селективно і дозволяють видаляти іони калію, амонію. *Гемосорбція* – процес очищення крові від токсичних речовин за допомогою гідрофобних адсорбентів зовні організму. Цей метод використовують при ниркової та печінкової недостатності. Активоване вугілля використовують для поглинання отруйних речовин, які потрапили до організму; при шлункових захворюваннях; для поглинання надлишку газів, що накопичуються у кишечнику; деяких алергій. Застосовують у вигляді карболену – 1 таблетка карболену масою 0,25 г має активну поверхню приблизно 100 м².

При гнійно-запальних захворюваннях має місце надходження токсинів з крові у шлунково-кишковий тракт, що дозволяє використовувати *ентеросорбцію* як загальний метод детоксикації організму. Як сорбенти використовують вугілля активоване ФАС-Е, «Карболонг», а також сорбент білігнін, який одержують із відходів деревини.

Розроблений та впроваджений у практику метод очищення лімфи шляхом сорбції (апарат поліфункціональний для лімфогенних методів лікування АЛГФ-2). Детоксикація відбувається за рахунок сорбції токсичних метаболітів (недоліком є те, що адсорбуються корисні речовини- білки, жири, ферменти, лімфоцити). Цей метод набув назви *лімфосорбції*. Використовуючи різні сорбенти, можна проводити очищення плазми від токсичних речовин (*плазмосорбція*).

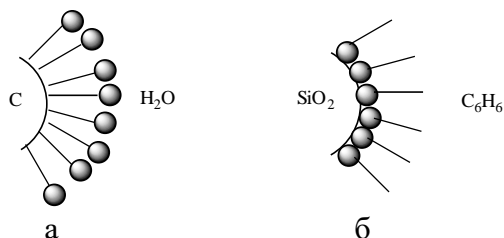


Рисунок 7.5 – Будова адсорбційного шару молекул ПАР:

а – неполярне тіло (активоване вугілля) – полярна рідина; б – полярне тіло (сілікагель) – неполярна рідина (бензен)

Активоване вугілля гідрофобне (неполярне) і не змочується водою; залежно від марки (сировини та методу термічної обробки) має питому поверхню 700-1000 м²/г. До гідрофобних адсорбентів відносять також тальк, графіт, парафін. Для *аплікаційної* терапії широко використовують парафін.

Гідрофільні (полярні) адсорбенти - це силікагель (SiO₂), алюмогель (Al₂O₃), глини, цеоліти. Вони краще адсорбують з неполярних розчинників, тому що добре змочуються водою і адсорбують її. Застосовують їх для сушіння від вологи деяких медичних приладів.

На рис. 7.5 показана взаємодія молекул ПАР з гідрофільними та гідрофобними адсорбентами.

Адсорбція на мікропористих ($d < 1,2$ нм) адсорбентах відбувається за рахунок об'ємного заповнення простору пор; адсорбція на мезопористих адсорбентах ($d = 1,2 - 4,0$ нм) являє собою капілярну конденсацію парів адсорбату.

Залежно від природи адсорбційних сил розрізняють фізичну та хімічну (хемосорбцію) адсорбцію. При *хемосорбції* молекули адсорбату утворюють з адсорбентом поверхневі хімічні сполуки. Хемосорбцію розглядають як хімічну реакцію на межі поділу фаз. *Фізична* адсорбція являє собою взаємодію адсорбенту і адсорбату за рахунок сил Ван-дер-Ваальса та водневих зв'язків. Фізична адсорбція зворотна (десорбція), малоспецифічна, нелокалізована, може приводити до утворення декількох адсорбційних шарів і зменшується з підвищенням температури.

Адсорбція газів на твердому адсорбенті описується теорією мономолекулярної адсорбції Ленгмюра:

-на поверхні адсорбенту утворюється моношар і адсорбовані молекули локалізовані, при цьому вони мають однакову енергію;

-адсорбція відбувається не на всій поверхні, а тільки на активних центрах, які мають некомпенсовані міжмолекулярні сили. Кожний активний центр утримує одну адсорбовану молекулу;

-адсорбційний процес перебуває в динамічній рівновазі зі зворотним процесом (десорбцією);

-мономолекулярна адсорбція відбувається за рахунок фізичної адсорбції при невеликих тисках і температурах, а також внаслідок хемосорбції.

Графічно мономолекулярна теорія адсорбції зображується ізотермою мономолекулярної адсорбції (рис.7.6).

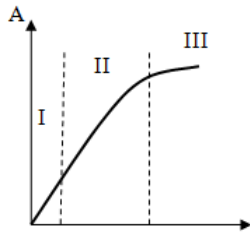


Рисунок 7.6 – Ізотерма мономолекулярної адсорбції: I – ділянка ізотерми, яка відповідає рівнянню Генрі; II – ділянка ізотерми, яка відповідає рівнянню Фрейндліха; III – ділянка ізотерми, яка

відповідає рівнянню Ленгмюра

Математично мономолекулярна теорія адсорбції Ленгмюра описується рівнянням Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} kP / (1 + kP) \quad \text{або} \quad \Gamma = \Gamma_{\infty} kC / (1 + kC),$$

де Γ – адсорбція; Γ_{∞} – гранична адсорбція; k – стала, яка характеризує поверхневу активність адсорбтиву; P – рівноважний тиск пари адсорбтиву в об'ємі фази, що межує з адсорбентом; C – рівноважна концентрація розчину, що межує з адсорбентом.

Це рівняння можна застосовувати при адсорбції ПАР із розчинів при невеликих концентраціях.

За наявності активних центрів на поверхні адсорбційний шар не завжди буде суцільним і матиме моношар, тому зараз використовують сучасну теорію БЕТ, яка враховує можливість утворення декількох шарів адсорбату.

На практиці (рис.4.6) для середніх концентрацій газу або ПАР використовують емпіричне рівняння Фрейндліха

$$\Gamma(A) = k C^{1/n}, \quad \text{або} \quad \Gamma(A) = kP^{1/n},$$

де A – абсолютна адсорбція ($\Gamma=A$) на твердому адсорбенті; P – рівноважний тиск парів адсорбтиву; C – рівноважна концентрація адсорбтиву; k – коефіцієнт, який чисельно дорівнює величині адсорбції при концентрації адсорбтиву (ПАР) 1 моль/л; n – коефіцієнт, який характеризує відмінність ділянки ізотерми адсорбції від прямої.

Коефіцієнти k і n визначають експериментально. Для визначення граничної адсорбції використовують рівняння Ленгмюра. За значенням Γ_{∞} може бути знайдена питома активність поверхні (S_0 , м²/г), якщо відома площа (S), яку займає одна молекула газу або ПАР у насиченому моношарі $S_0 = S \Gamma_{\infty} N_A$.

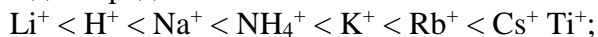
7.2. Іонний обмін

Іонний обмін не слід плутати з адсорбцією іонів на твердій поверхні при зіткненні її з розчинами електrolітів. Іонна адсорбція – явище більш складне, ніж молекулярна адсорбція, тому що адсорбент по-різному адсорбує іони, які є в розчині електrolіту. Іони одного знака утримуються сильніше ніж іони іншого знака, які залишаються у поверхневому шарі розчину. Утримання іонів адсорбентом визначається хімічними та електростатичними силами, які визначаються залежно від властивостей адсорбенту і самих іонів. Адсорбція іонів характеризується високою вибірковістю і має обмінний характер. На негативно заряджених поверхнях твердих адсорбентів адсорбуються переважно катіони, а на позитивно заряджених – аніони.

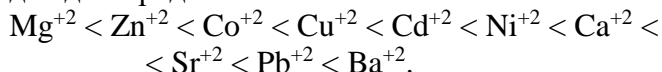
Особливості вибіркової адсорбції підкорюються *правилу Панета-Фаянса* – адсорбуються тільки іони, які здатні добудувати кристалічну решітку твердого тіла, при цьому знаходяться у надлишку і утворюють важкорозчинні сполуки. Краще адсорбуються

іони з більш високим зарядом, тому що краще притягуються до поверхні твердого адсорбенту, ніж одновалентні іони ($Al^{+3} > Ca^{+2} > K^{+}$). Серед іонів однакової валентності чим більше порядковий номер елемента, тим вище його здатність до адсорбції. Максимальну адсорбцію мають іони найбільшого розміру. Ряд іонів з однаковою валентністю, розташованих у порядку за їх здатністю до адсорбції, називають *ліотропним рядом*:

– для однозарядних іонів



– для двозарядних іонів



Іонний обмін – це зворотний процес еквівалентного (стехіометричного) обміну іонами між розчином електролітів і іонітом (твердим тілом). Іонообмінна хроматографія відбувається за рахунок сил електровалентного хімічного зв'язку.

Іоніти (сорбенти) – нерозчинні речовини, здатні до іонного обміну при контакті з розчинами електролітів. Іоніт має дві групи іонів (рис.4.7), одна з них є у фазі іоніту, а інша здатна дисоціювати і є електролітом.

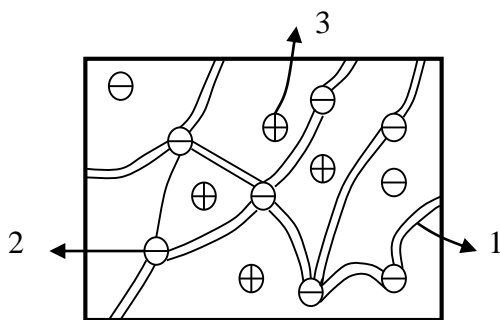


Рисунок 7.7 – Модель матри-ці катіоніту: 1 – каркас; 2 – фіксований аніон; 3 – рухомий катіон, здатний до обміну

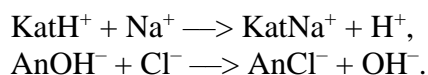
Розрізняють катіоніти і аніоніти. *Катіоніти* (Kat) здатні до обміну іонів розчину: H^{+} , Na^{+} , K^{+} , Ca^{+} , Mg^{+2} та інші. У *аніонітів* (An) обміну підлягають аніони розчину: OH^{-} , Cl^{-} , SO_4^{2-} та інші, при цьому каркас несе позитивний заряд. Іоніти, які виявляють амфотерні властивості, мають назву *амфолітів*.

Розрізняють природні та синтетичні іоніти. До природних відносять алюмосилікатні матеріали – гідроліти, цеоліти, монтморилоніт та інші. До синтетичних іонітів відносять іонообмінні смоли, сульфувугілля, іонообмінні целюлози, які вміщують функціональні групи $-SO_3H$, $-COOH$, $-PO(OH)_2$, $-CH_2OH$.

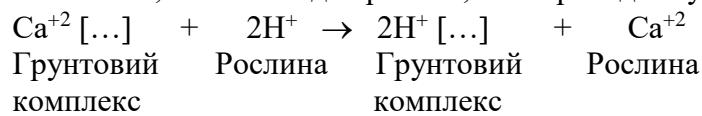
Іонообмінна здатність іонітів обмежена. Вона характеризується *обмінною ємністю*, яка показує, яке число г-екв іонів може адсорбуватися 1 кг безводного іоніту. Її визначають відносно 0,1 н розчину NaOH (для катіонітів) чи 0,1 н розчину HCl (для аніонітів).

Багатозарядні іони утримуються іонітом сильніше, ніж однозарядні. Існують ліотропні ряди іонів відносно іонітів (див. вище).

Дуже широко застосовують метод іонного обміну для очищення води від розчинених солей (знесолення). Для цього її пропускають послідовно через катіоніт в H^{+} -формі і аніоніт в OH^{-} -формі, при цьому катіони і аніони поглинаються іонообмінними смолами, а звільнені іони водню та гідроксиду утворюють воду.



Велике значення має автоматичний аналіз сумішей амінокислот на тонкодисперсному сульфокатіоніті у цитратному буфері при підвищених температурах. Декальцинування крові з метою її консервації здійснюють катіонообмінними смолами. Різні тканини рослинних і тваринних організмів беруть участь в іонному обміні в певних інтервалах рН регенераційних циклів. Іонний обмін має місце у ґрунті. Ґрунт являє собою складну дисперсну систему, до складу якої входять нерозчинні у воді органічні і органомінеральні сполуки, алюмосилікатні сполуки, які формують каркас – іоніт. Внаслідок великої поверхні він має підвищену адсорбційну і іонообмінну здатність (катіонообмінну). Катіонообмінні властивості є основною причиною надходження у ґрунт багатьох катіонів, важливих для рослин, які переходять у рослини за схемою



↑Ca⁺² (ґрунтовий розчин)