

Поверхностные явления

лекция 8

Основные вопросы:

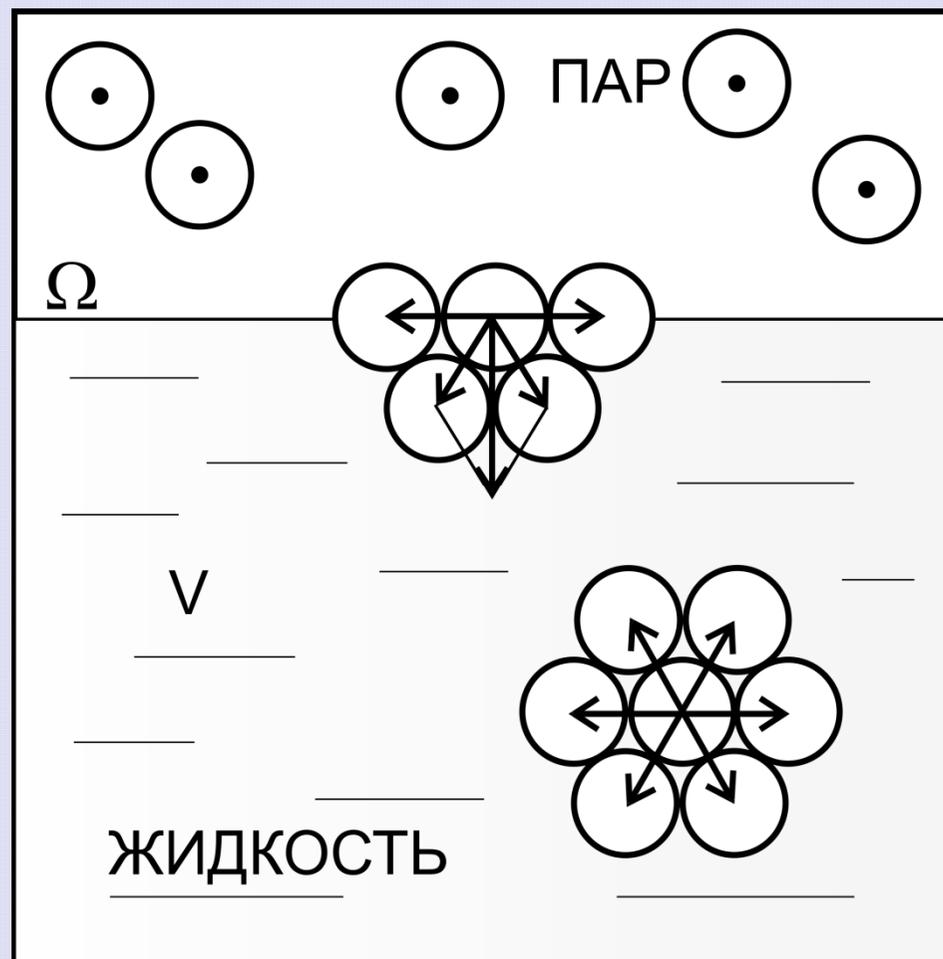
1. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение.
2. Адсорбция на поверхности жидкости (на подвижной границе раздела фаз).
3. Адсорбция на поверхности твердого вещества (на неподвижной границе раздела фаз).
4. Роль адсорбции в биологии и медицине.
5. Основы ИФА
6. Основы хроматографии

подвижные поверхности раздела:

Ж-Г; Ж-Ж

неподвижные поверхности раздела:

Т-Г; Т-Ж; Т – Т



Межмолекулярные силы, действующие на молекулу в поверхностном слое и в объеме жидкости

$$dG = \sigma dS \text{ (при } p, t^\circ\text{-const),}$$

dS – бесконечно малое изменение поверхности, м^2 ;

σ – коэффициент поверхностного натяжения, $\text{Дж}/\text{м}^2$;

dG – поверхностная энергия системы, Дж

$$\sigma = \frac{G_s}{S}$$

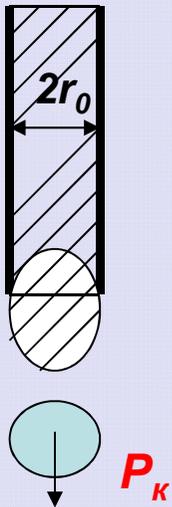
$$\sigma = dG_s / dS$$

$$\left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н}}{\text{м}} \right]$$

Вещество	Поверхностное натяжения, мДж/м ²
Вода	72.8
Ртуть	436
Этанол	22
Плазма	45

Сталагмометрический метод

$$P_K \approx 2\sigma_{жг} \pi r_0, \text{ где}$$



$$\sigma_X = \sigma_{H_2O} \cdot \frac{n_{H_2O}}{n_X} \cdot \frac{\rho_X}{\rho_{H_2O}}$$

$$\sigma_X = \sigma_{H_2O} \cdot \frac{n_{H_2O}}{n_X}$$

Если $\rho_X \approx \rho_{H_2O}$

P_K – вес капли; r_0 – радиус капилляра; $\sigma_{жг}$ – поверхностное натяжение жидкости.

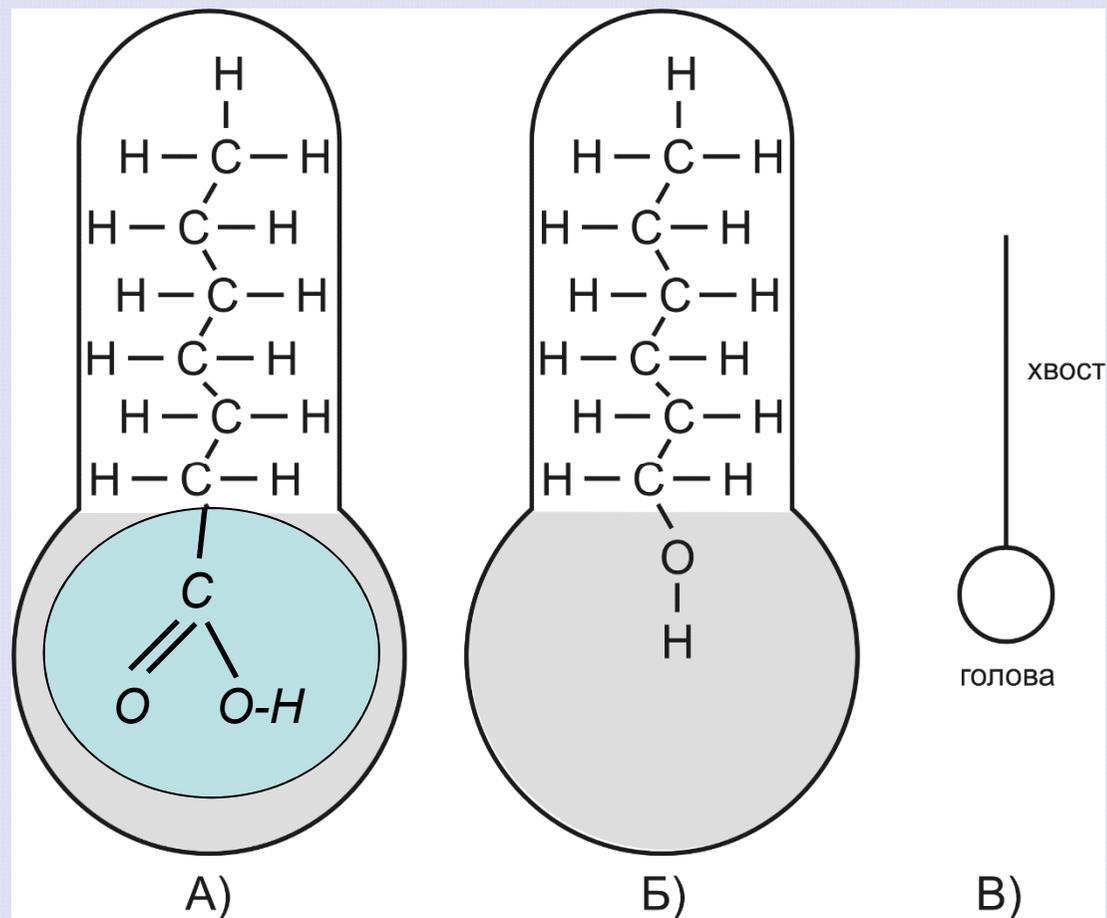
В каком случае площадь поверхности больше?



$$g = -\frac{d\sigma}{dC}$$

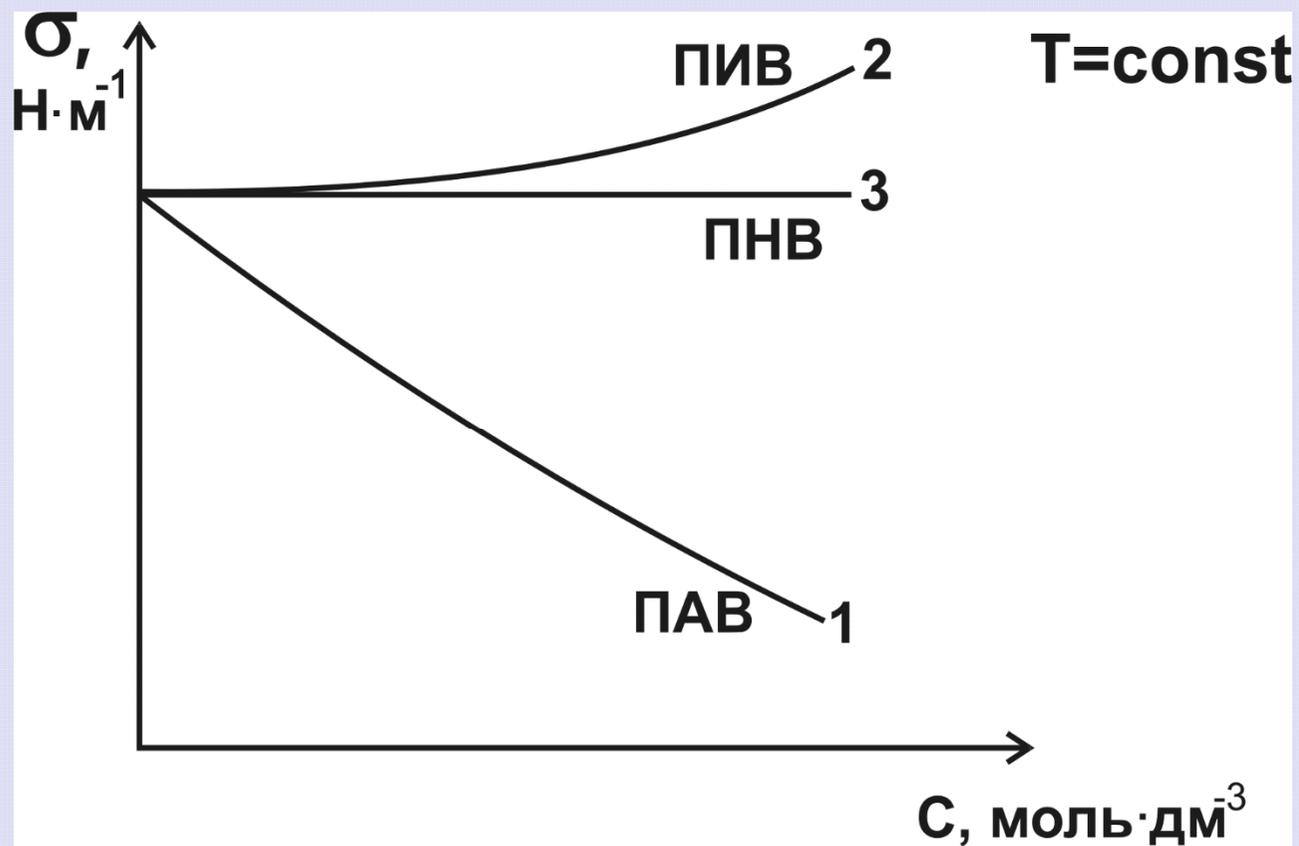
Вещества	Поверхностная активность, g	Классы соединений
ПАВ	$\frac{d\sigma}{dC} < 0$	Спирты; карбоновые кислоты; сложные эфиры; амины
ПИВ	$\frac{d\sigma}{dC} > 0$	Неорганические основания; кислоты; соли; глицин
ПНВ	$\frac{d\sigma}{dC} = 0$	Сахароза

Строение ПАВ.



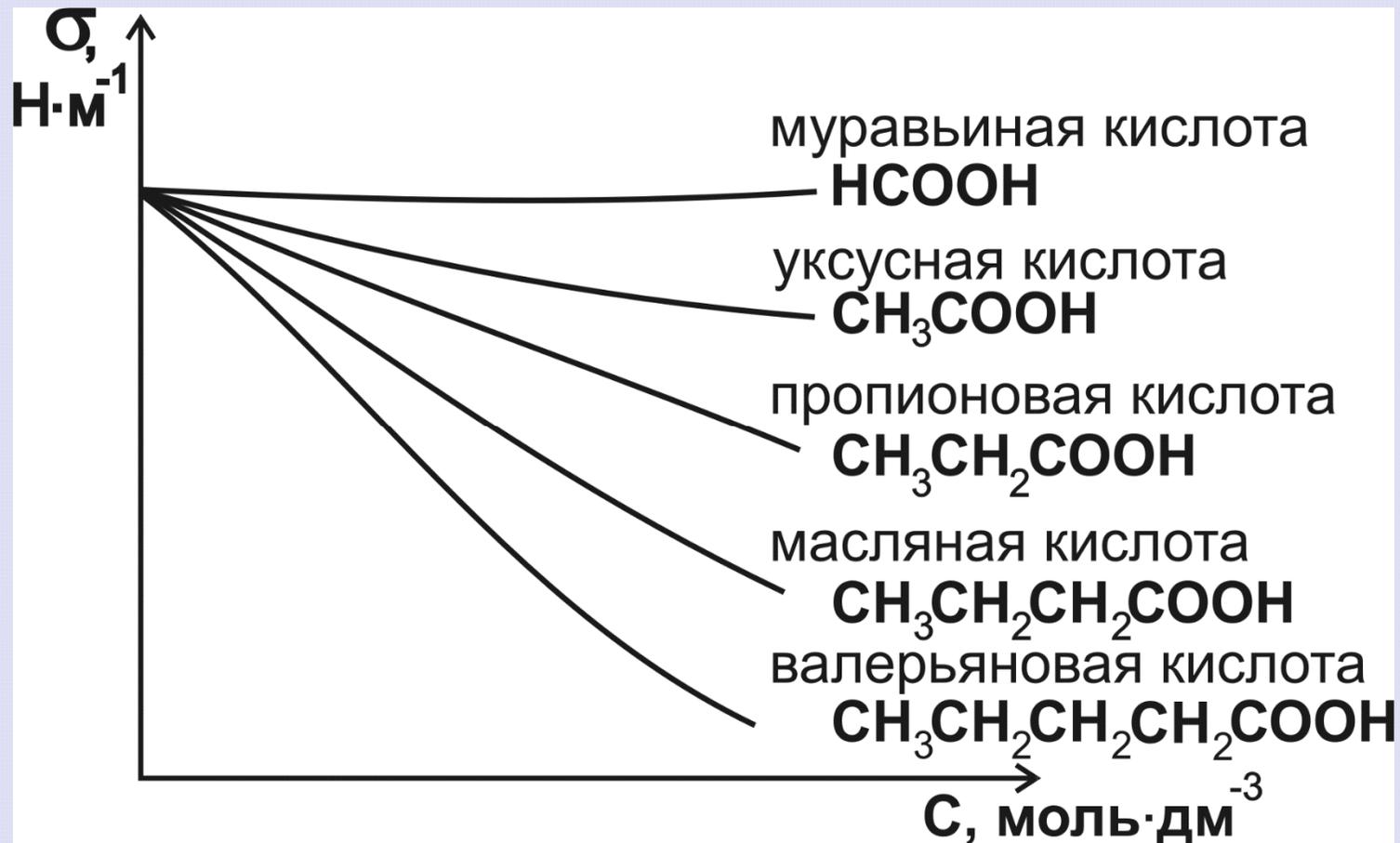
А – строение гептановой кислоты;
Б – строение гептанового спирта;
В – общая модель молекулы ПАВ.

*Зависимость поверхностного натяжения
растворов от концентрации.*

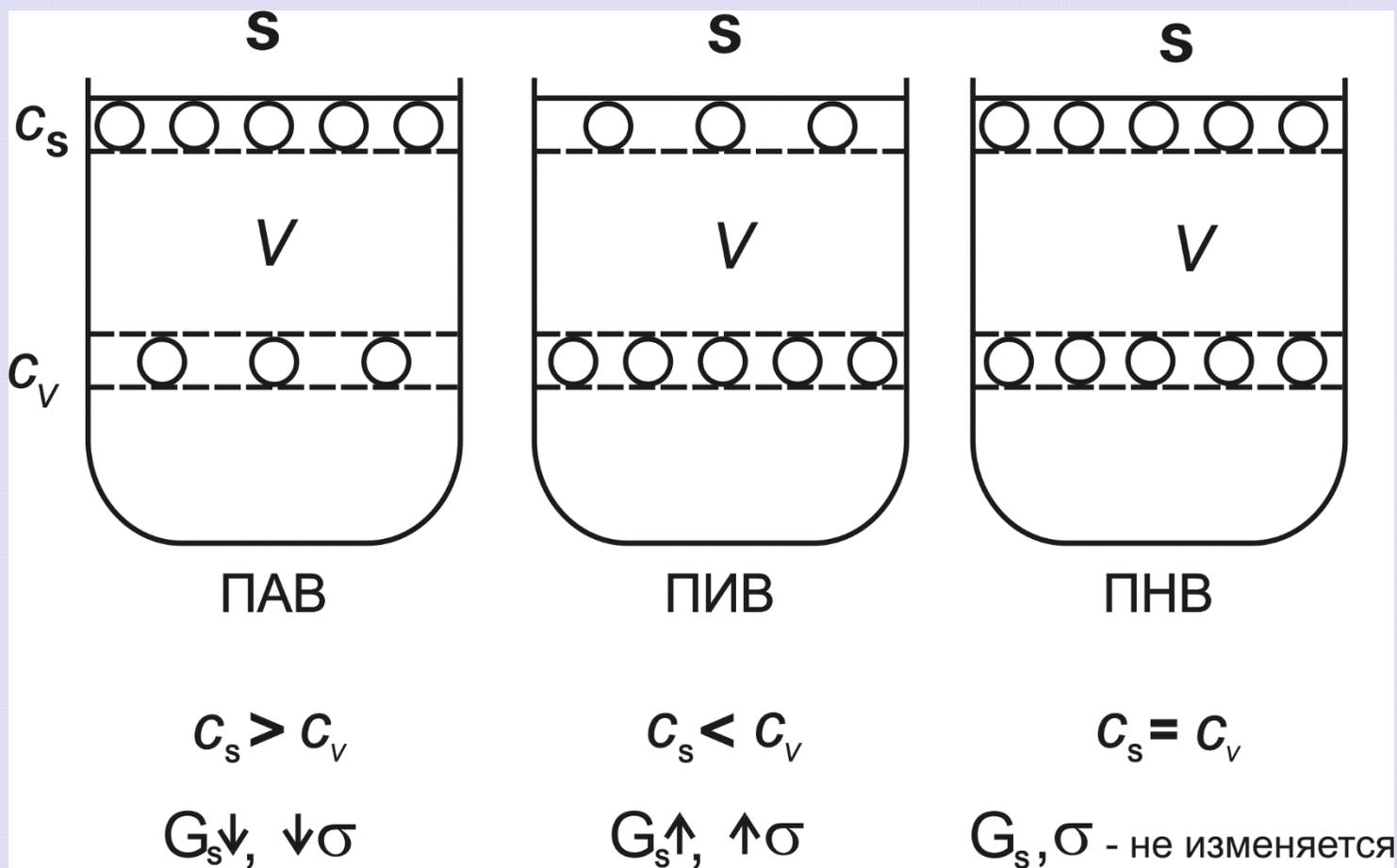


- 1 – поверхностно-активных;
- 2 – поверхностно-инактивных;
- 3 – не влияющих на величину поверхностного натяжения.

Семейство изотерм поверхностного натяжения
для гомологического ряда жирных кислот.



Возможные случаи распределения растворенного вещества между поверхностным слоем и объемом фазы.



Уравнение Гиббса

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

Γ – адсорбция, моль/м²;

C – концентрация растворенного вещества, моль/дм³;

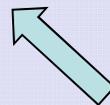
R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К;

T – температура, К;

$d\sigma$ - дифференциал поверхностного натяжения; Дж/м²;

dC – дифференциал концентрации, моль/дм³.

$$\Gamma = g \cdot (C/RT)$$



*На каждую группу –CH₂- поверхностная активность
увеличивается примерно в 3 раза
(правило Дюкло-Траубе)*

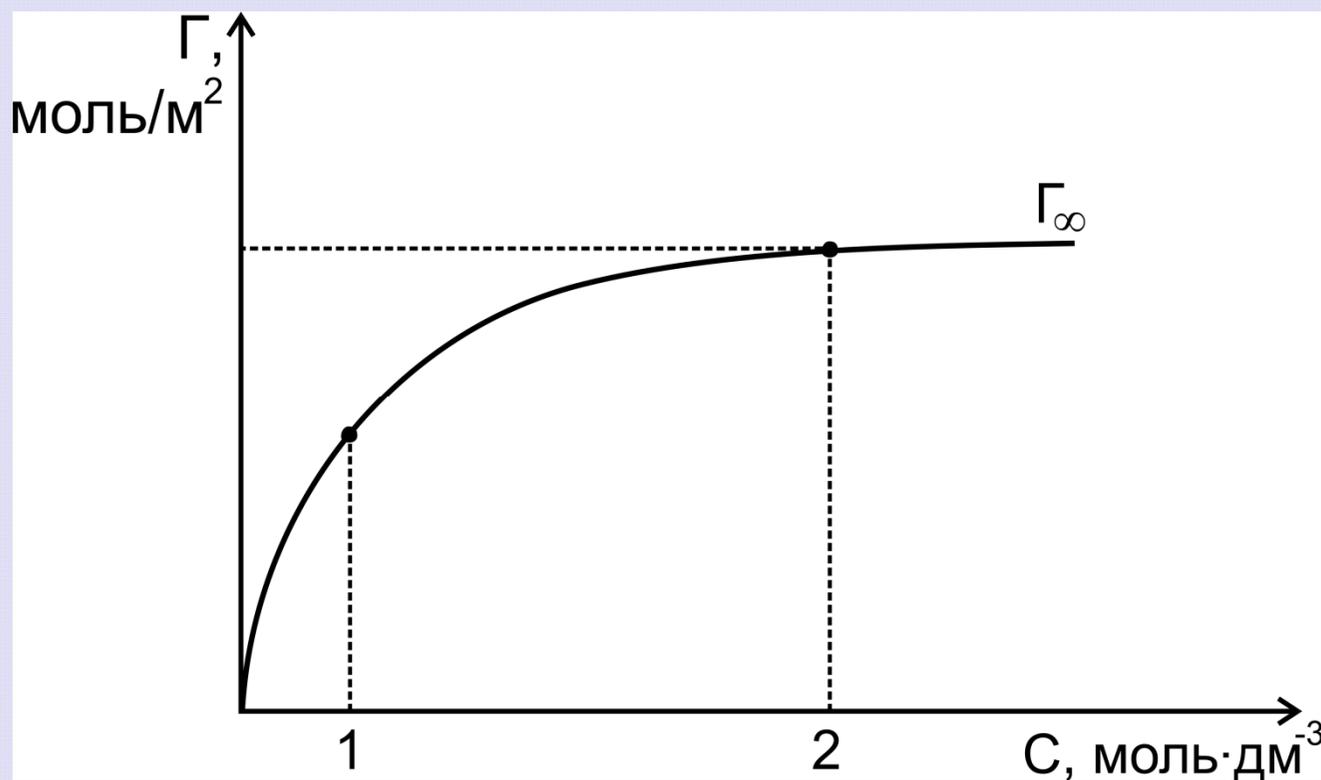
Анализ уравнения Гиббса

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

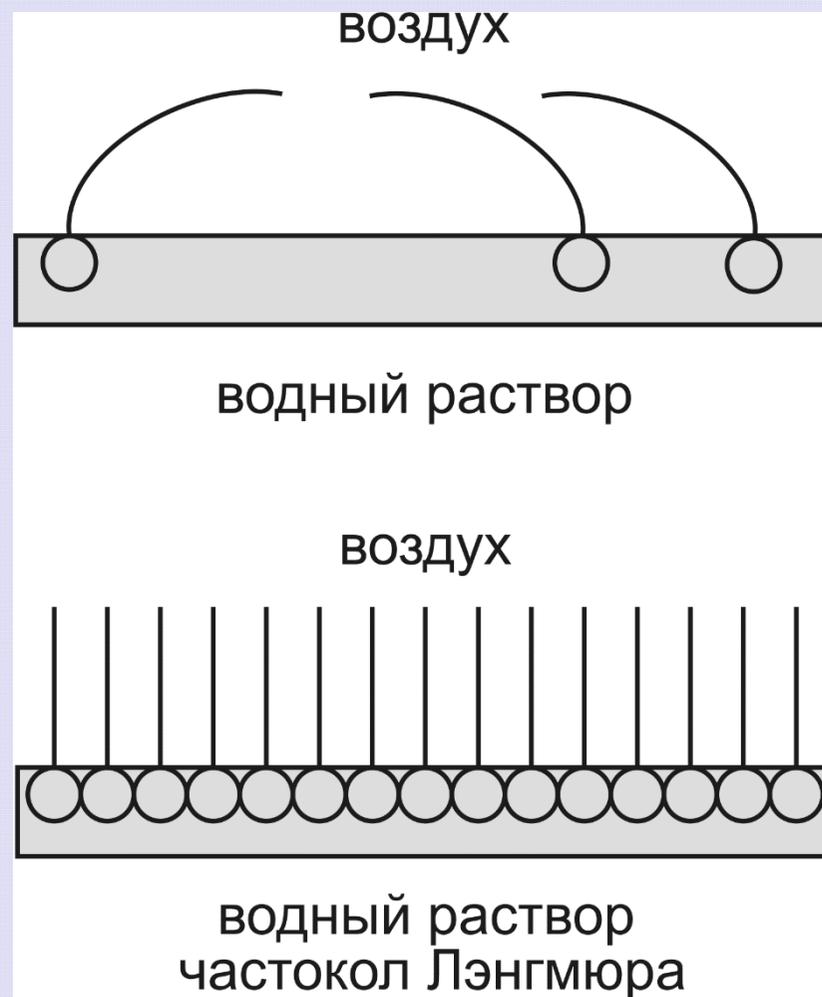
1. $\frac{d\sigma}{dC} < 0, \Gamma > 0$
2. $\frac{d\sigma}{dC} > 0, \Gamma < 0$

*Изотерма адсорбции на границе раздела водный
раствор-газ*

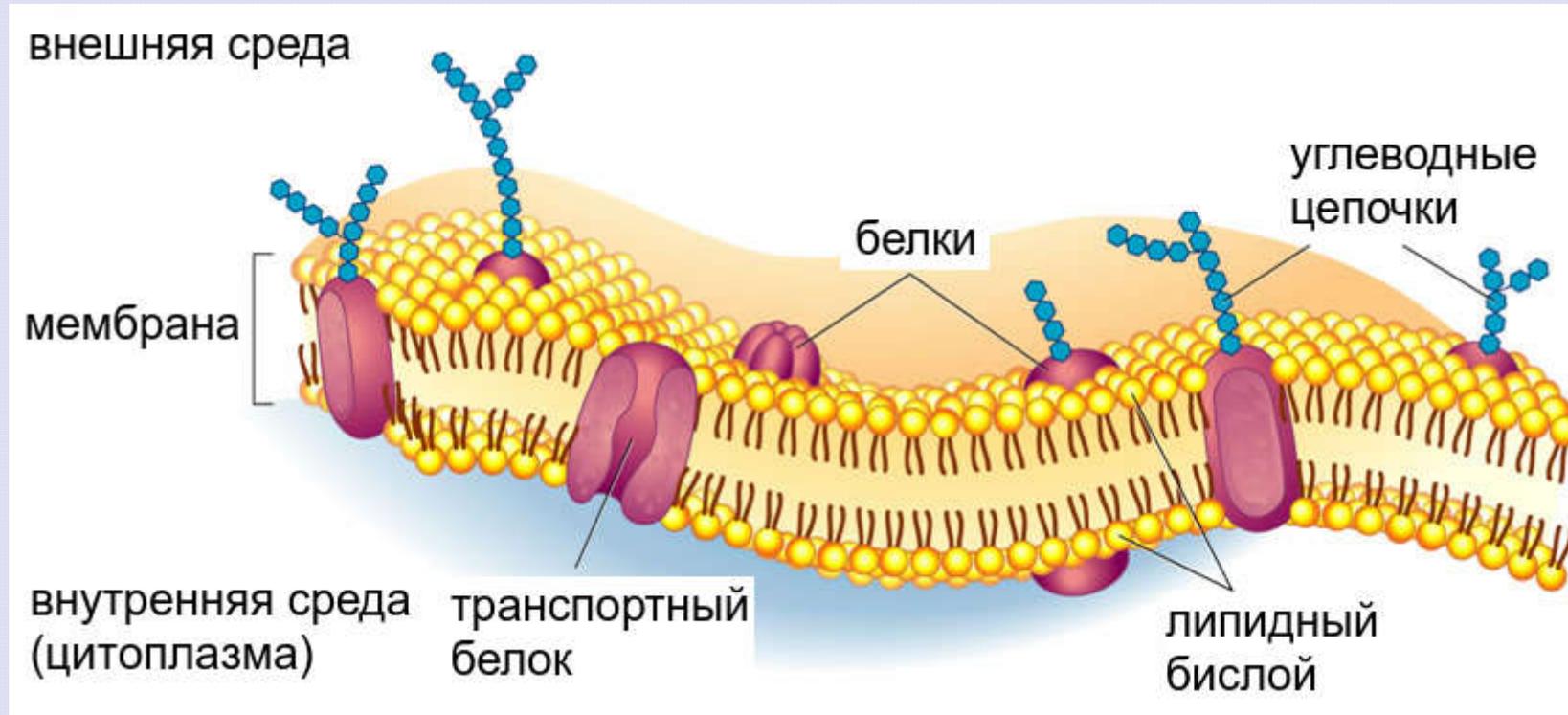
*(изотерма мономолекулярной адсорбции
Лэнгмюра)*



Ориентация молекул ПАВ в поверхностном слое.



Структура мембран



Модель строения биологической мембраны:
липидный бислой; поверхностные белки;
интегральные белки; ионные каналы

Уравнение адсорбции Лэнгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{K + C}; \quad \Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{P}{P + K}$$

Γ – адсорбция, моль/м²;

Γ_{∞} – предельная адсорбция, моль/м²;

C – равновесная концентрация вещества, моль/дм³;

P – равновесное давление вещества, КПа

K – константа адсорбционного равновесия

Анализ уравнения Лэнгмюра

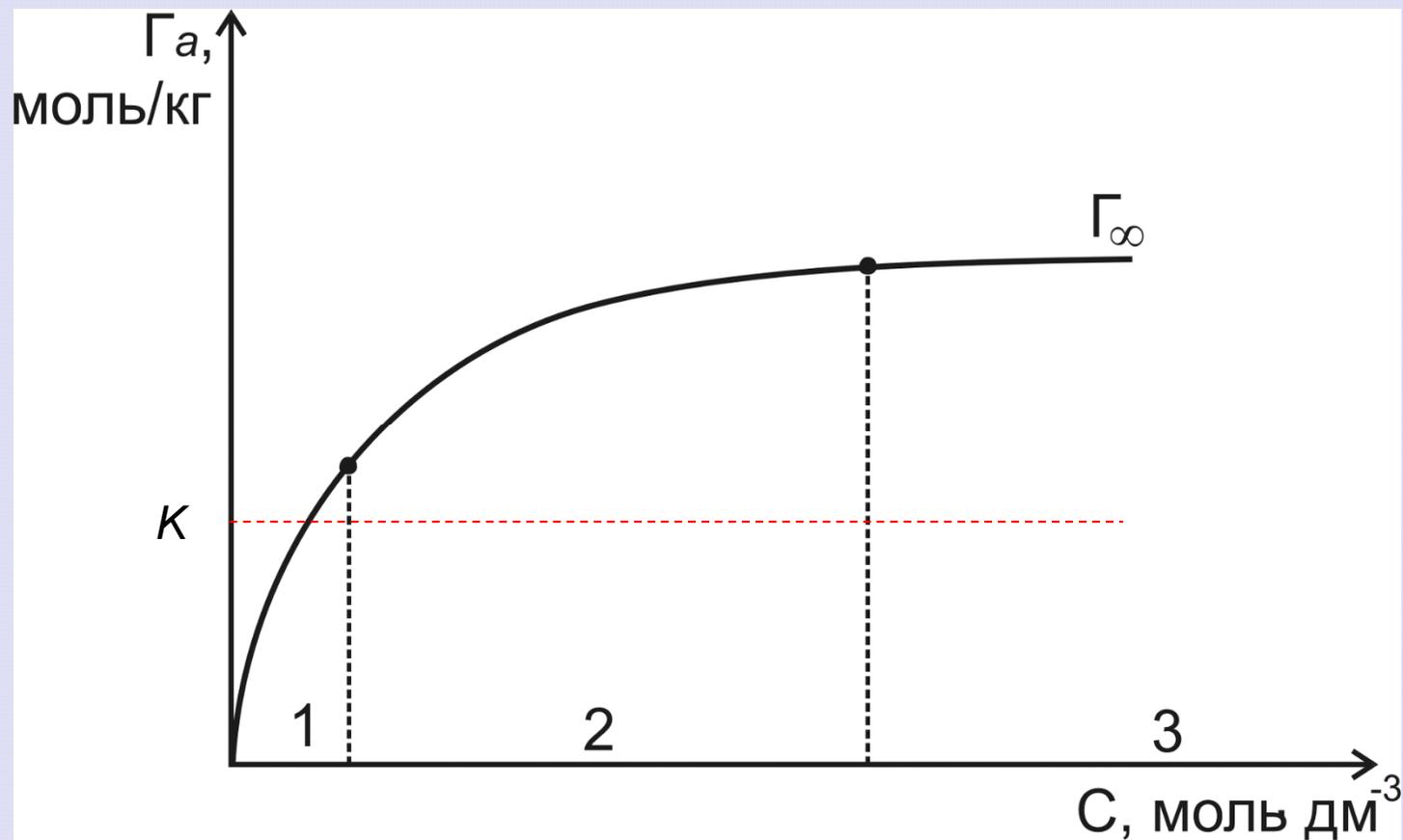
1. $K \gg C, \Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{K}$

2. $C \gg K, \Gamma = \Gamma_{\infty}$

3. $C = K, \Gamma = \frac{1}{2} \Gamma_{\infty}$

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{K+C}; \Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{P}{P+K}$$

*Мономолекулярная адсорбция на границе
твёрдое тело - жидкость.*



Определение площади и длины молекул ПАВ

$$S_0 = \frac{1}{N_A \cdot \Gamma_\infty}$$

S_0 – площадь сечения молекулы (м^2);

Γ_∞ – предельная адсорбция ($\text{моль}/\text{м}^2$);

N_A – число Авагадро (моль^{-1});

$$m = \Gamma_\infty \cdot M$$

- масса ПАВ (m), приходящаяся на единицу поверхности насыщенного адсорбционного слоя ($\text{кг}/\text{м}^2$)

$$l = \frac{m}{\rho} = \frac{\Gamma_\infty \cdot M}{\rho}$$

- длина (l) молекулы ПАВ в насыщенном адсорбционном слое

l – длина молекулы (м);

M и ρ – соответственно молярная масса ($\text{кг}/\text{моль}$) и плотность ($\text{кг}/\text{м}^3$) ПАВ

Уравнение Фрейндлиха

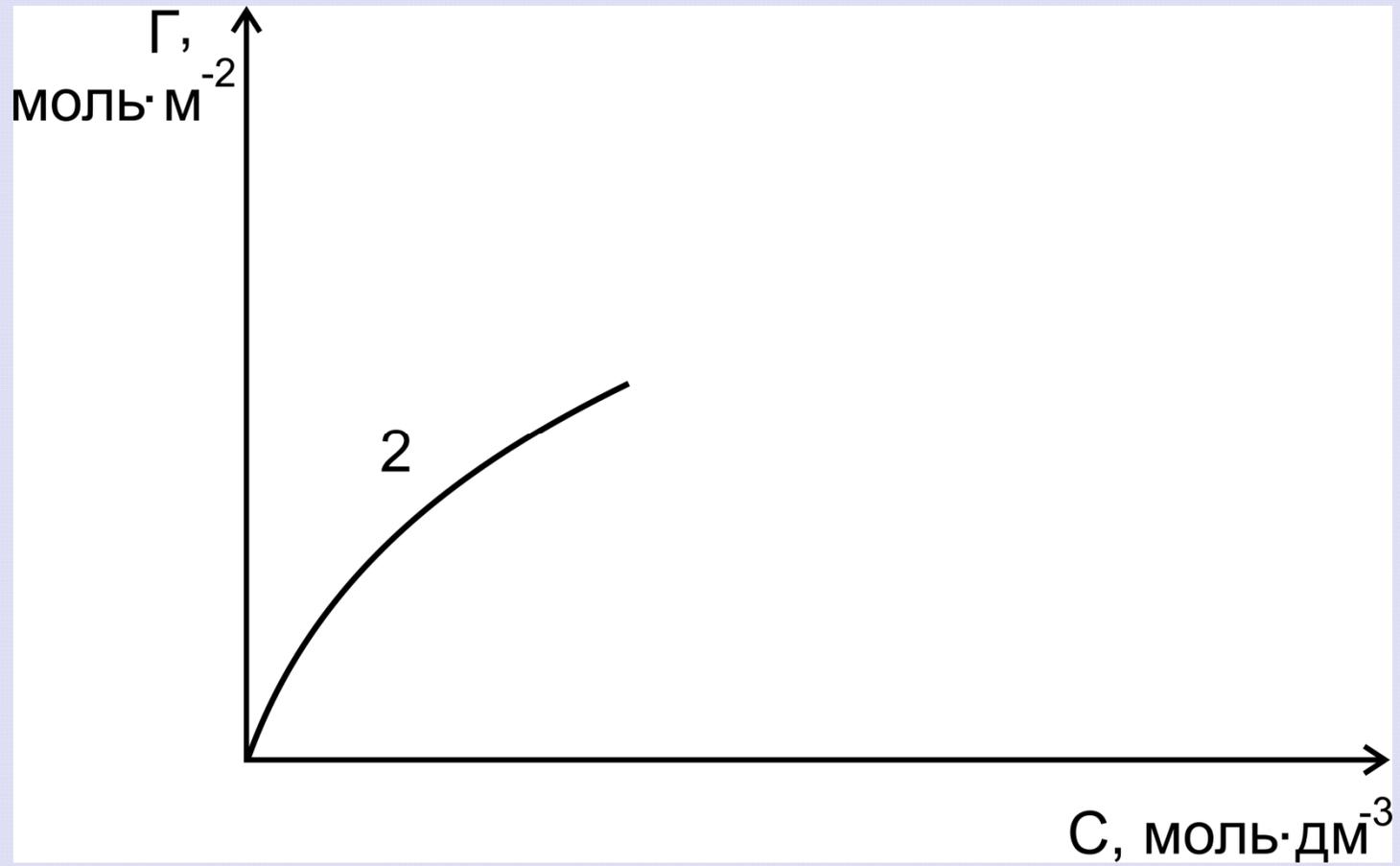
$$\Gamma = K \cdot C^{1/n}$$

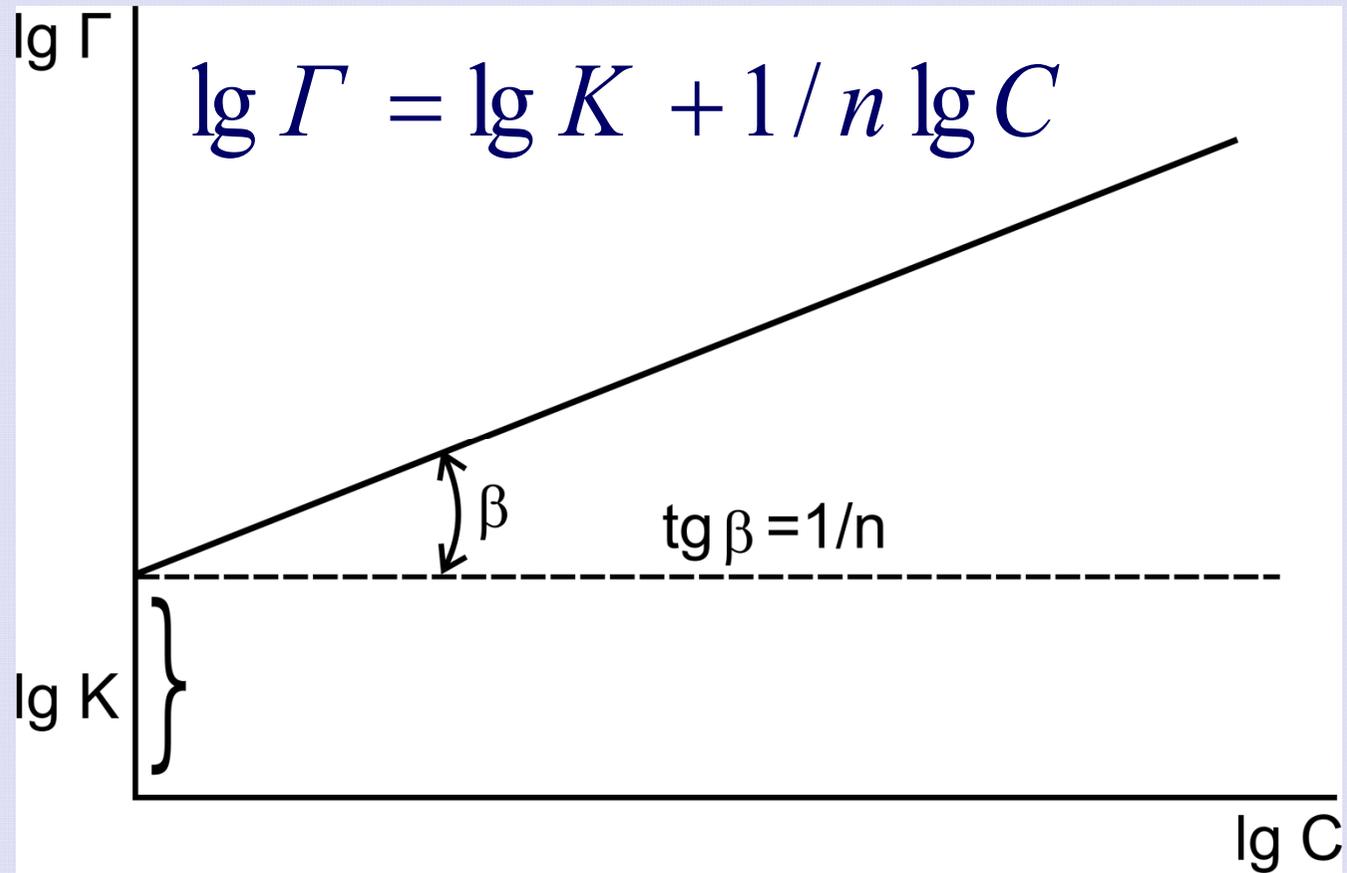
Γ – адсорбция, моль/м²;

$K, 1/n$ – эмпирические постоянные;

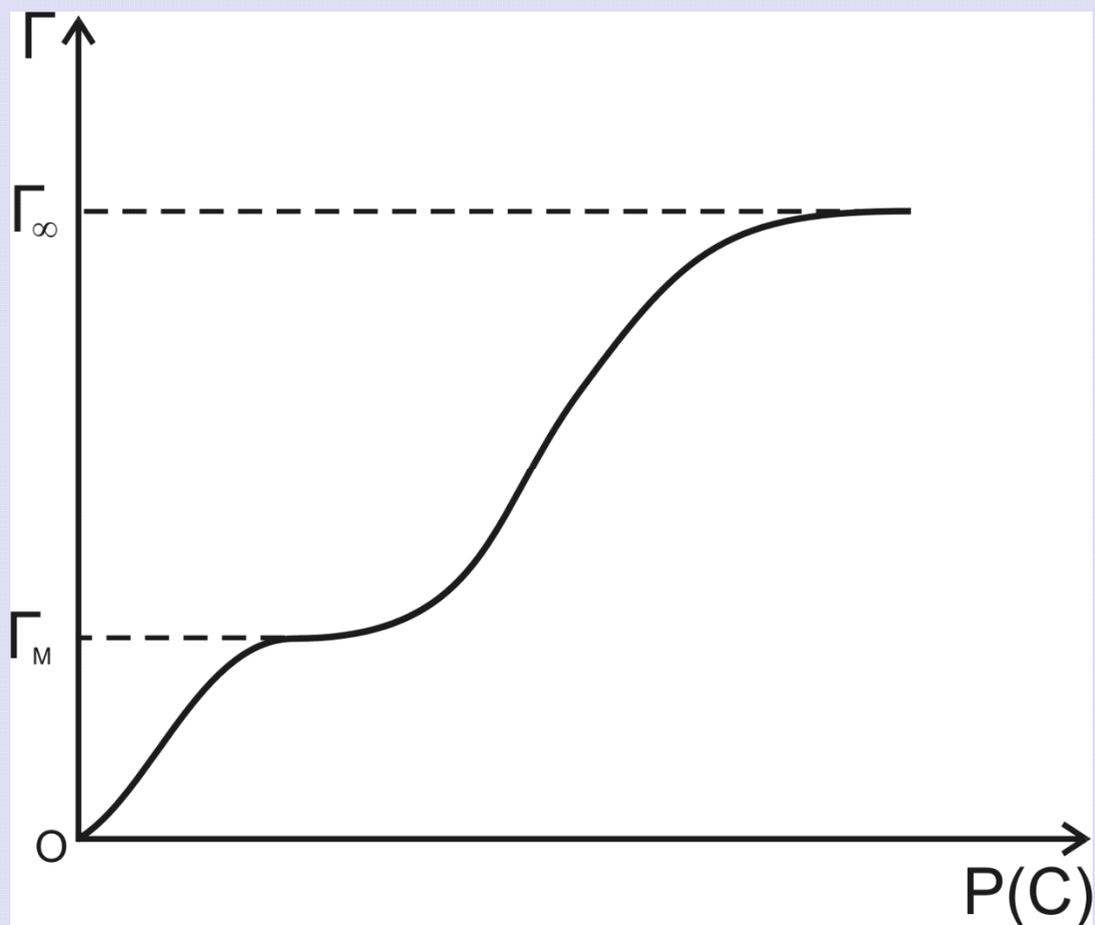
C – равновесная концентрация вещества, моль/дм³;

$$T = \text{const}$$



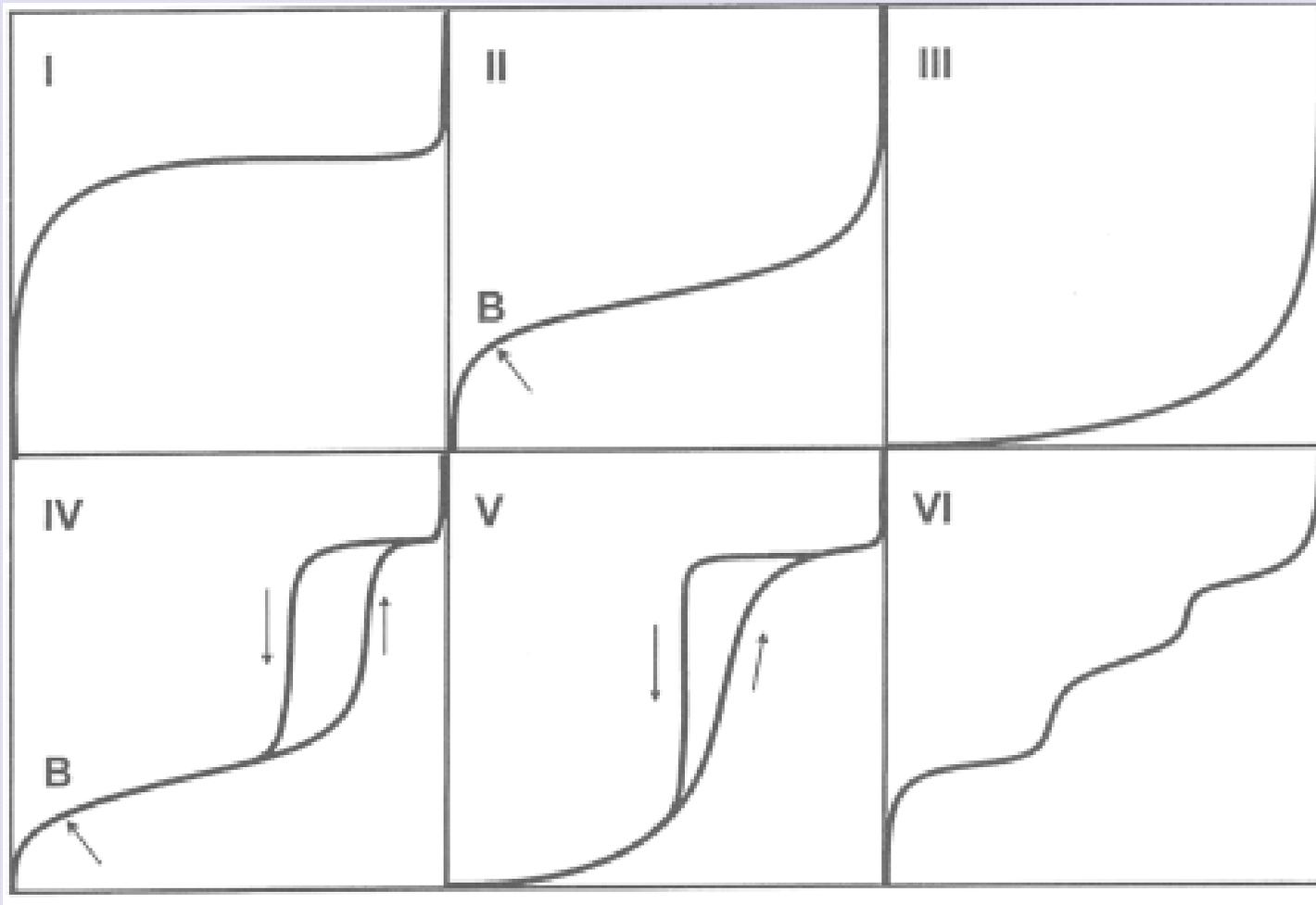


Изотерма бимолекулярной адсорбции (БЭТ).

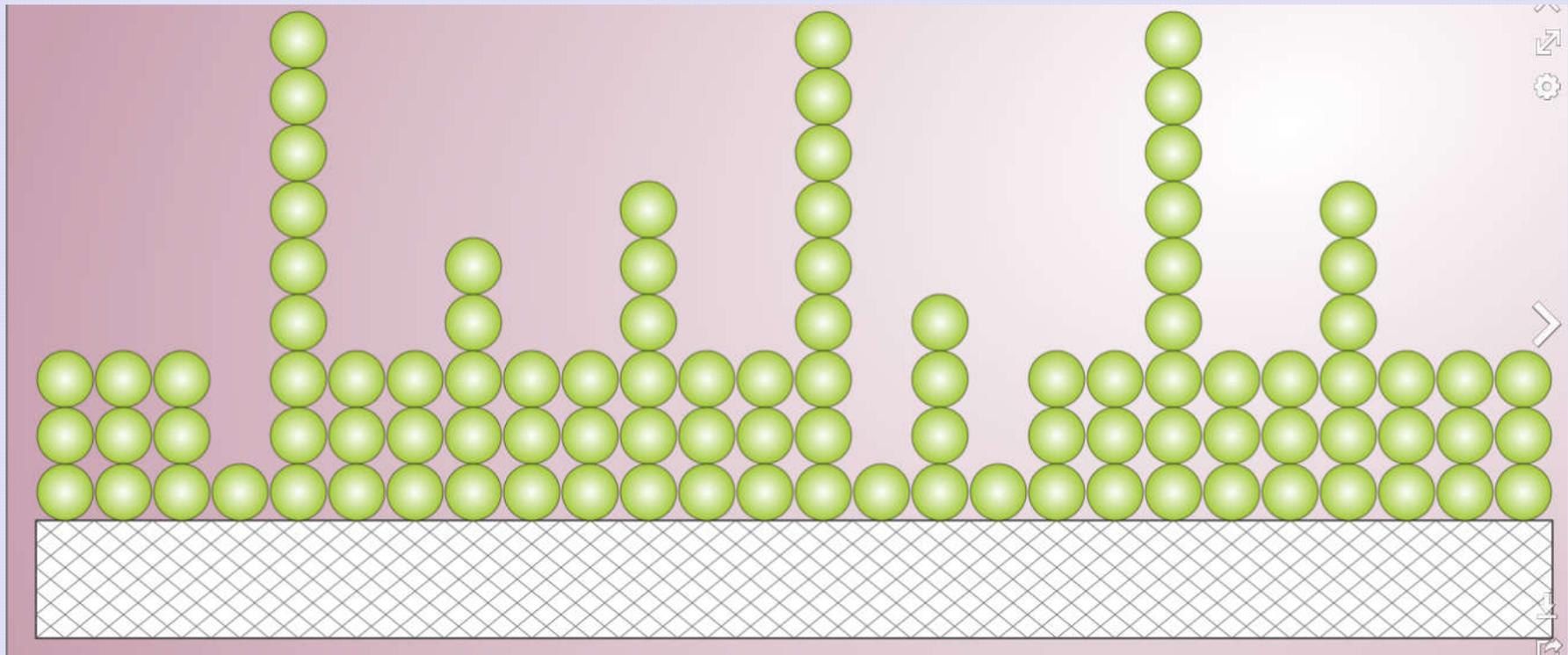


Γ_M – насыщение монослоя;
 Γ_∞ – предельное насыщение.

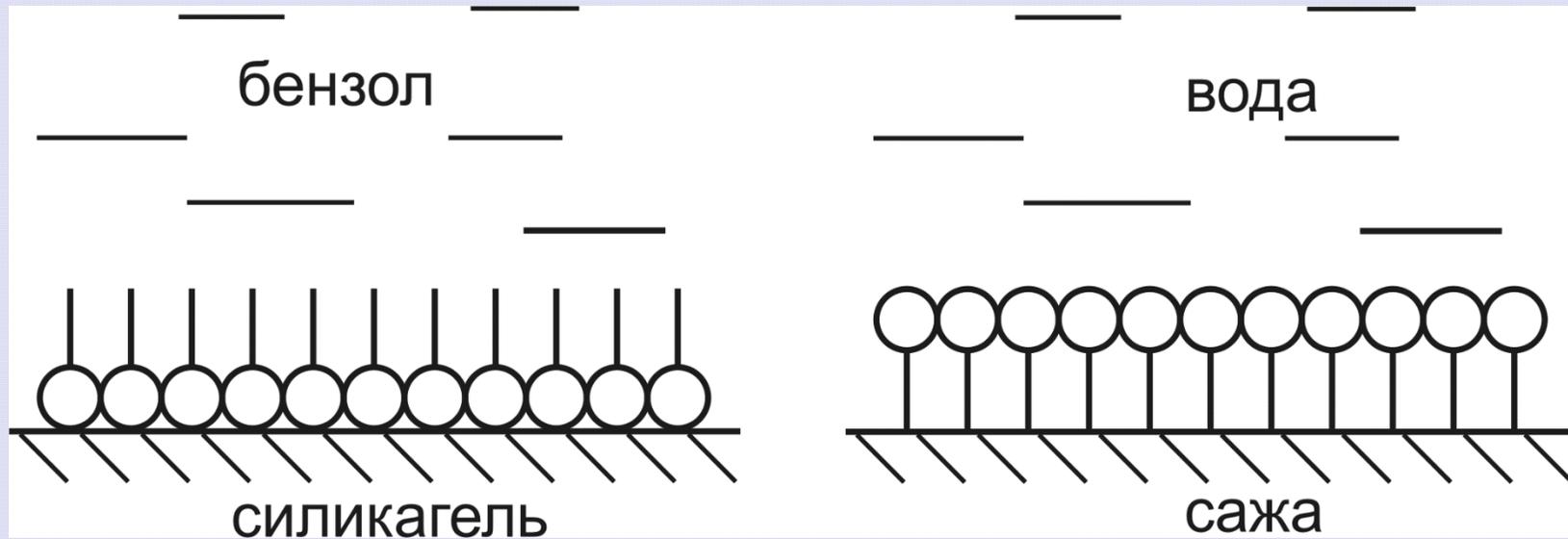
Изотермы полимолекулярной адсорбции



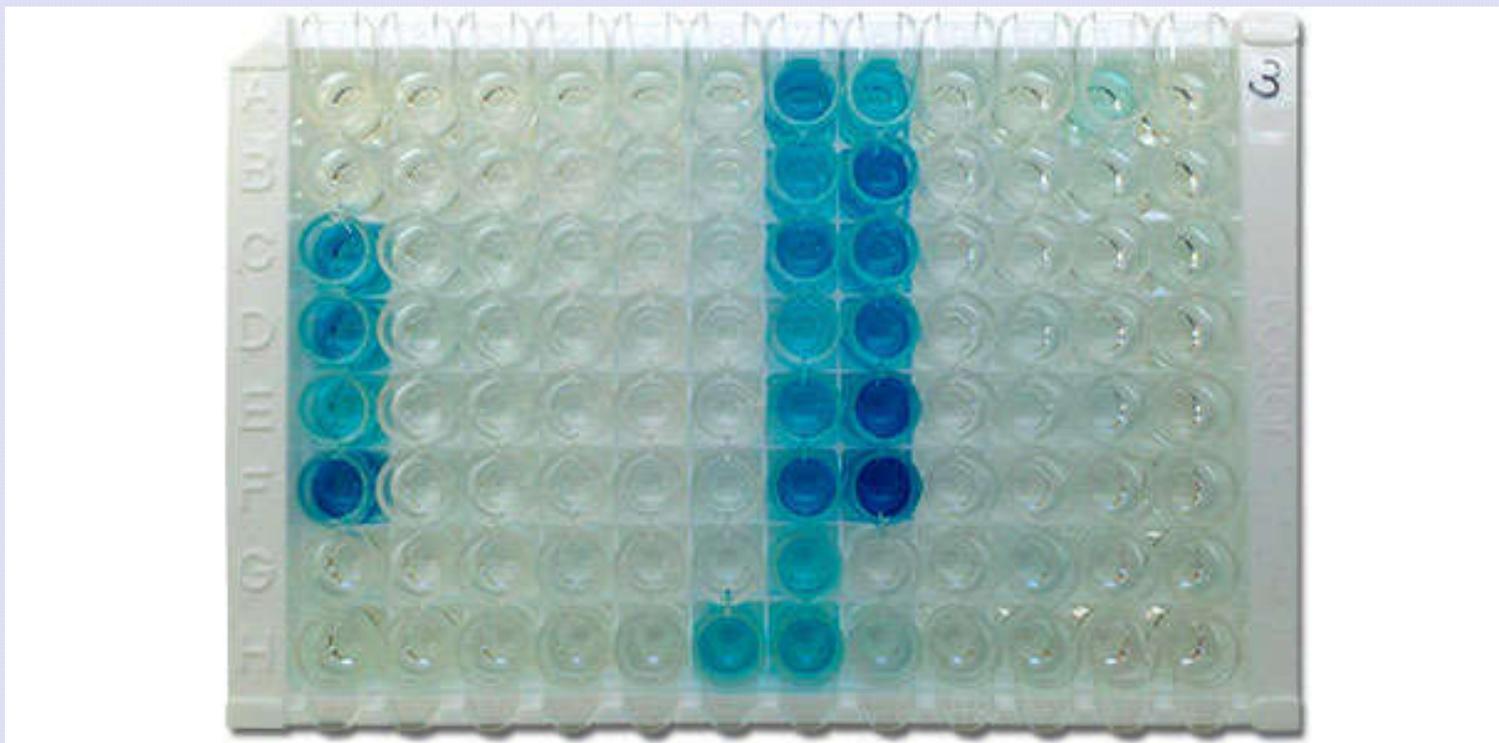
Изотерма II



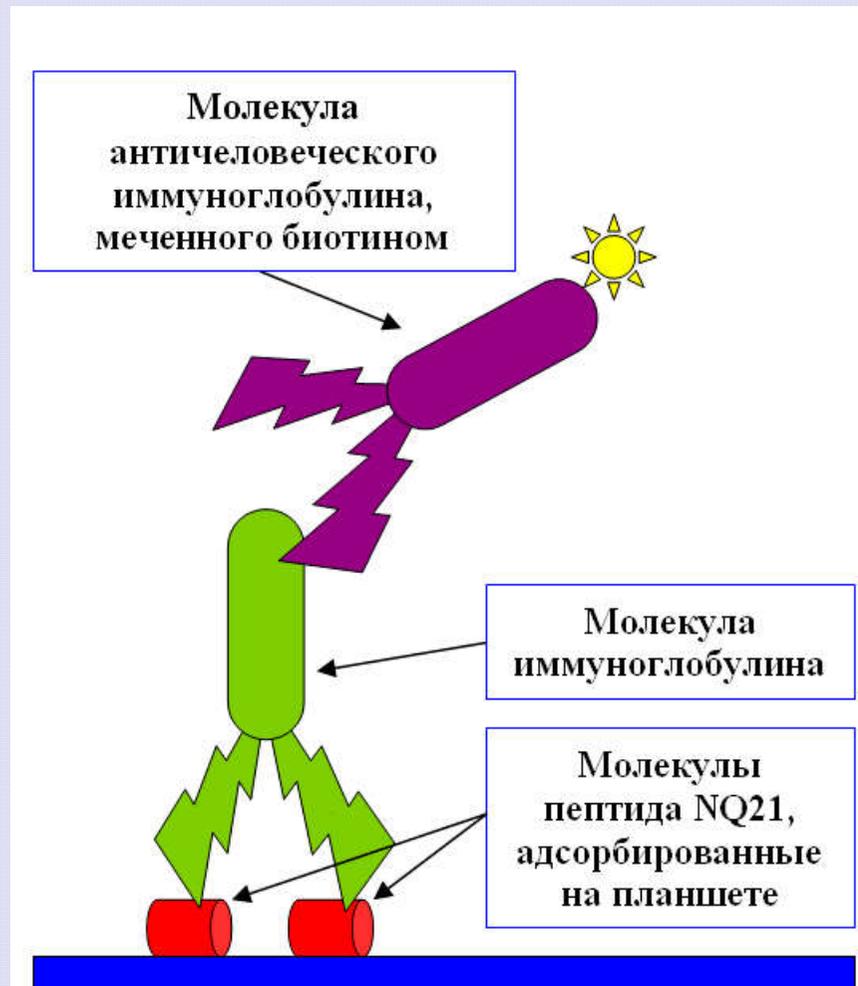
*Ориентация молекул ПАВ на границе раздела
твердое тело – жидкость.*



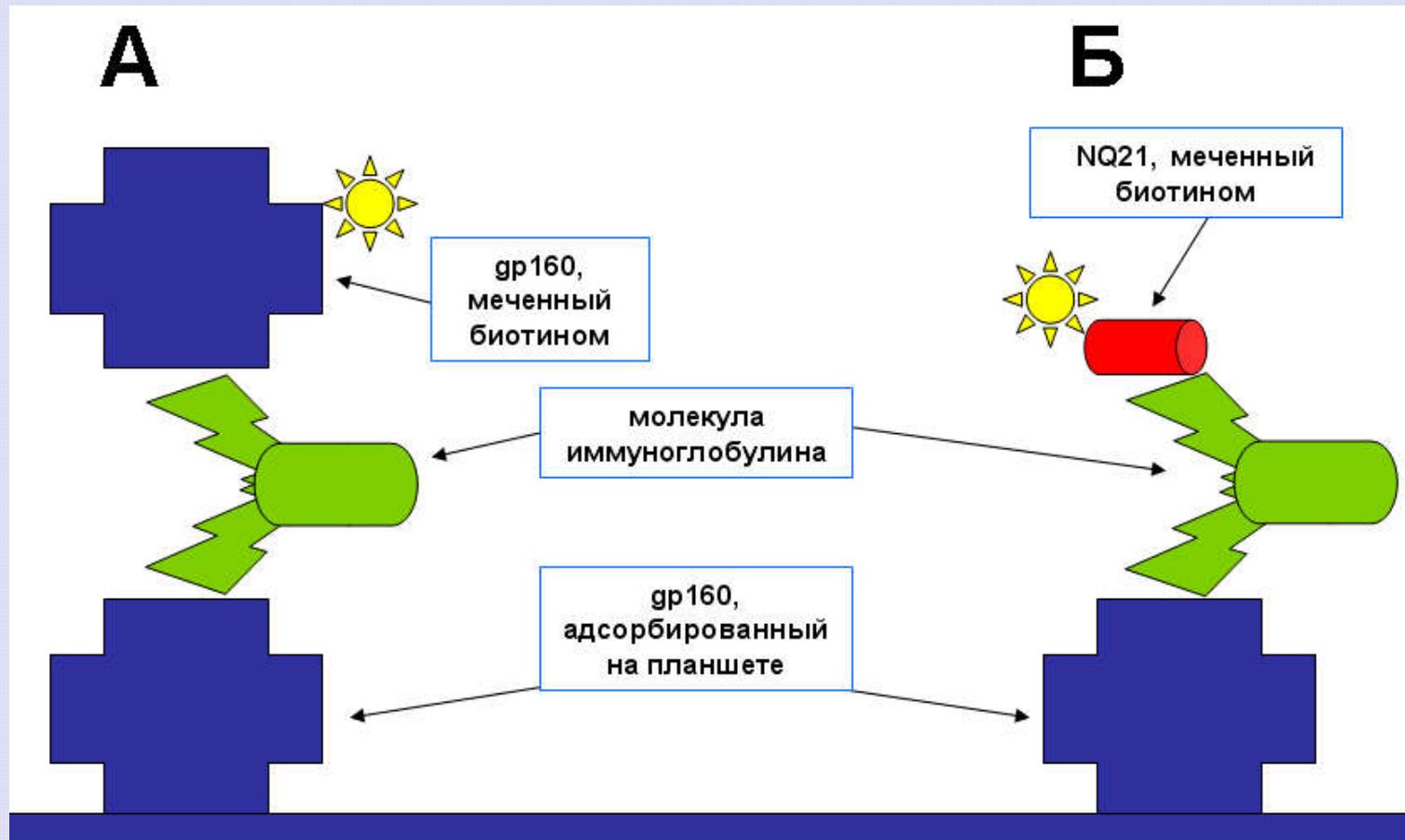
ИФА (иммуноферментный анализ)



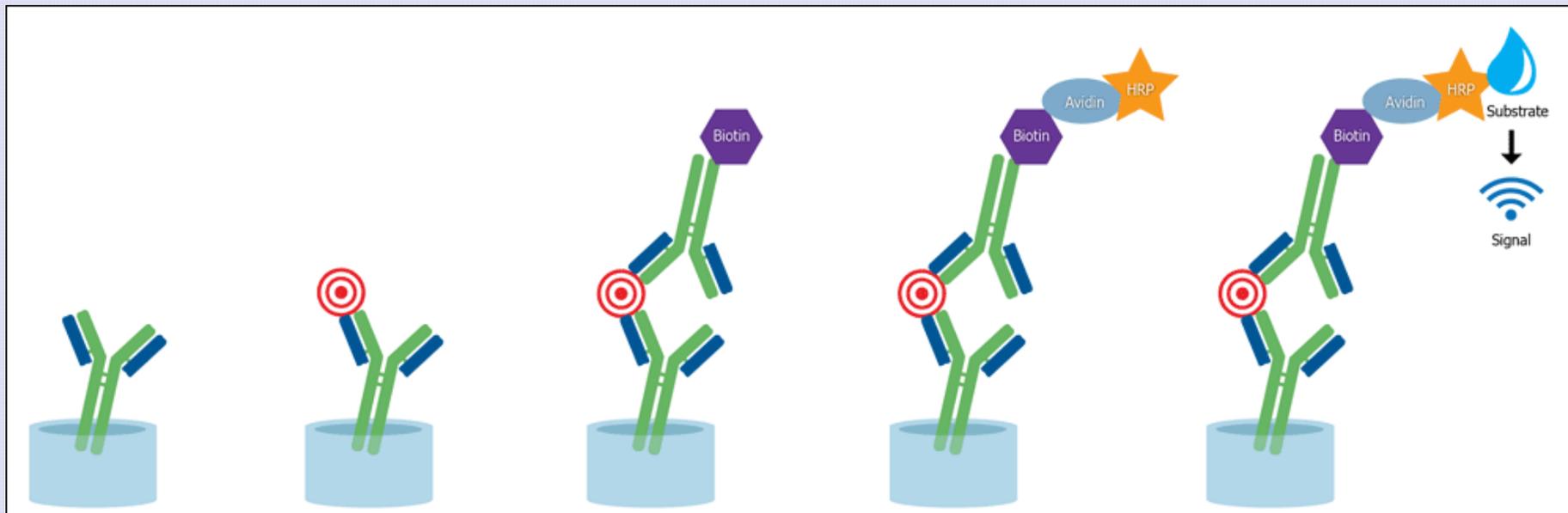
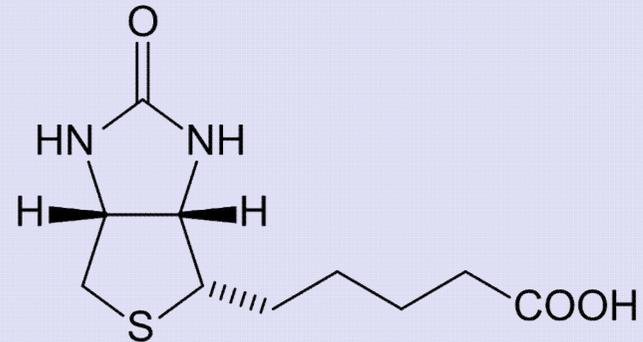
«Античеловеческие антитела»



«СЭНДВИЧ»



«Захватывающие» антитела



Правило Панета-Фаянса:

На поверхности кристаллов из раствора преимущественно адсорбируются те ионы, которые могут образовывать с ионами противоположного знака, входящими в кристаллическую решетку, труднорастворимые соединения или доставать кристаллическую решетку.

Адсорбируемость ионов зависит от:

- величины заряда иона;
- радиуса и степени сольватации ионов.

По величине адсорбции ионы располагаются в **лиотропные ряды**:

Увеличение адсорбции

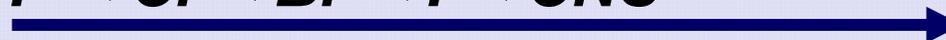


Катионы: $Li^+ < Na^+ < K^+ < NH_4^+ < Rb^+ < Cs^+$



Увеличение радиуса гидратированного иона

Анионы: $F^- < Cl^- < Br^- < I^- < CNS^-$



Увеличение адсорбции

1903 г.

ЦВЕТ М.С. (1872 – 1919гг.)

ХРОМА – цвет; ГРАФЕ - писать

***Хроматография** – это метод
разделения, анализа и физико-
химического исследования веществ.*

По механизму взаимодействия сорбента и сорбата

- *Адсорбционная*
- *Тонкослойная хроматография*
- *Ионообменная*
- *Эксклюзионная (гель-проникающая, гель-фльтрационная)*
- *Аффинная*

Коэффициент распределения

$$K = \frac{C_s}{C_m}$$

C_s - концентрация вещества в неподвижной фазе,
моль/дм³

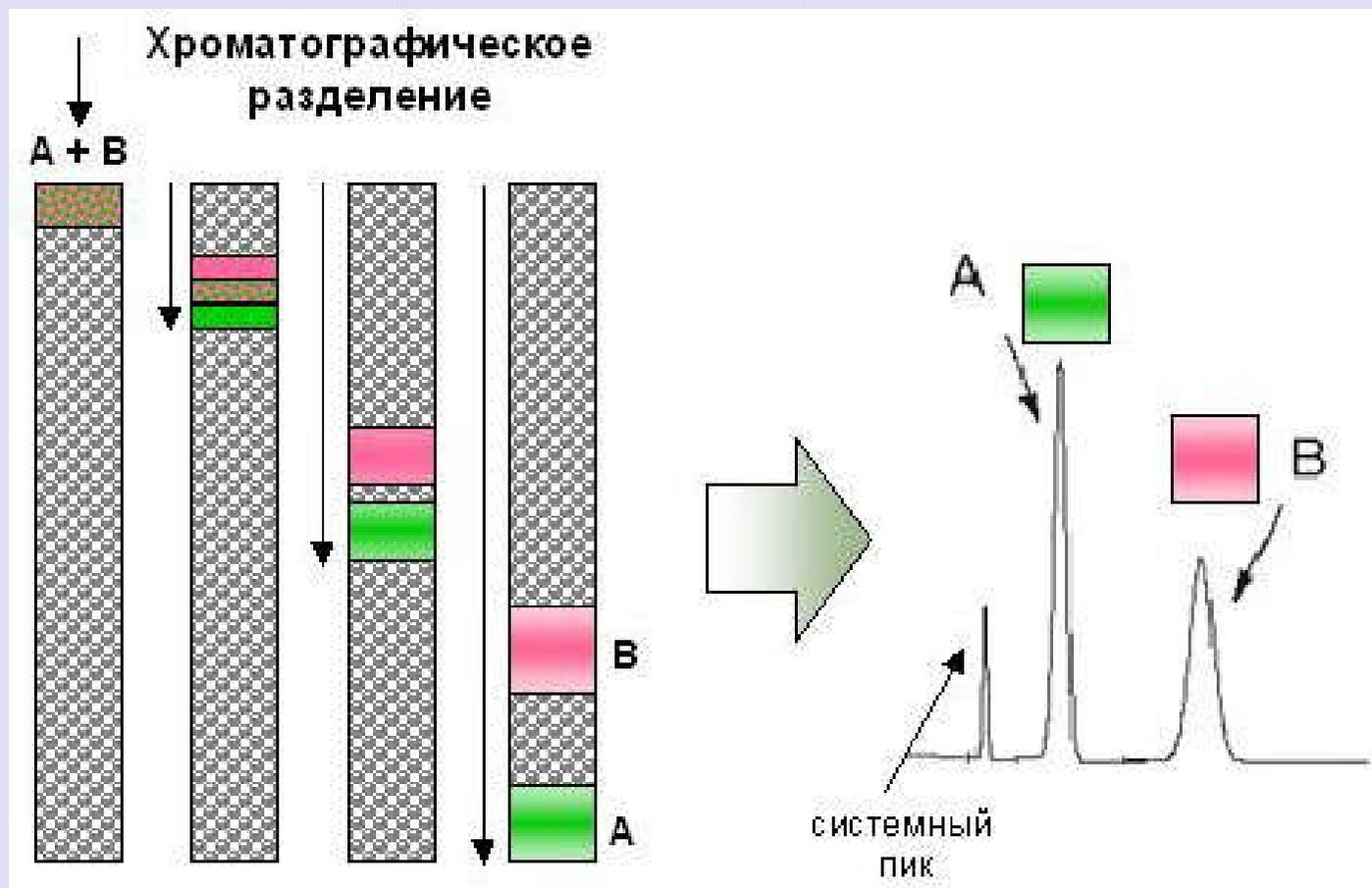
C_m - концентрация вещества в подвижной фазе, моль/дм³

Процесс вымывания из колонки растворенных веществ пропусканьем чистого растворителя называется элюированием, а такой способ разделения – элюентной хроматографией

Адсорбционная хроматография

основана на различной способности разделяемых веществ, растворенных в подвижной фазе, адсорбироваться на твердом неподвижном сорбенте.

Колончатая хроматография

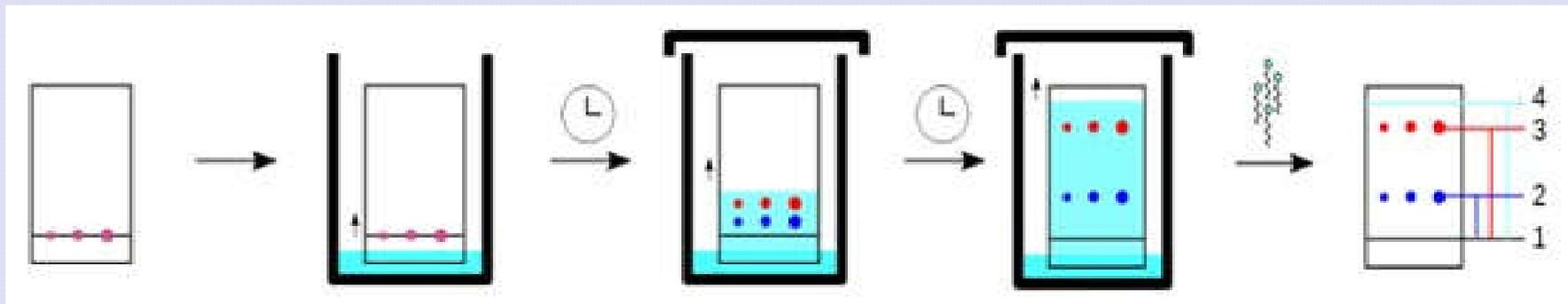


Колонки для хроматографии

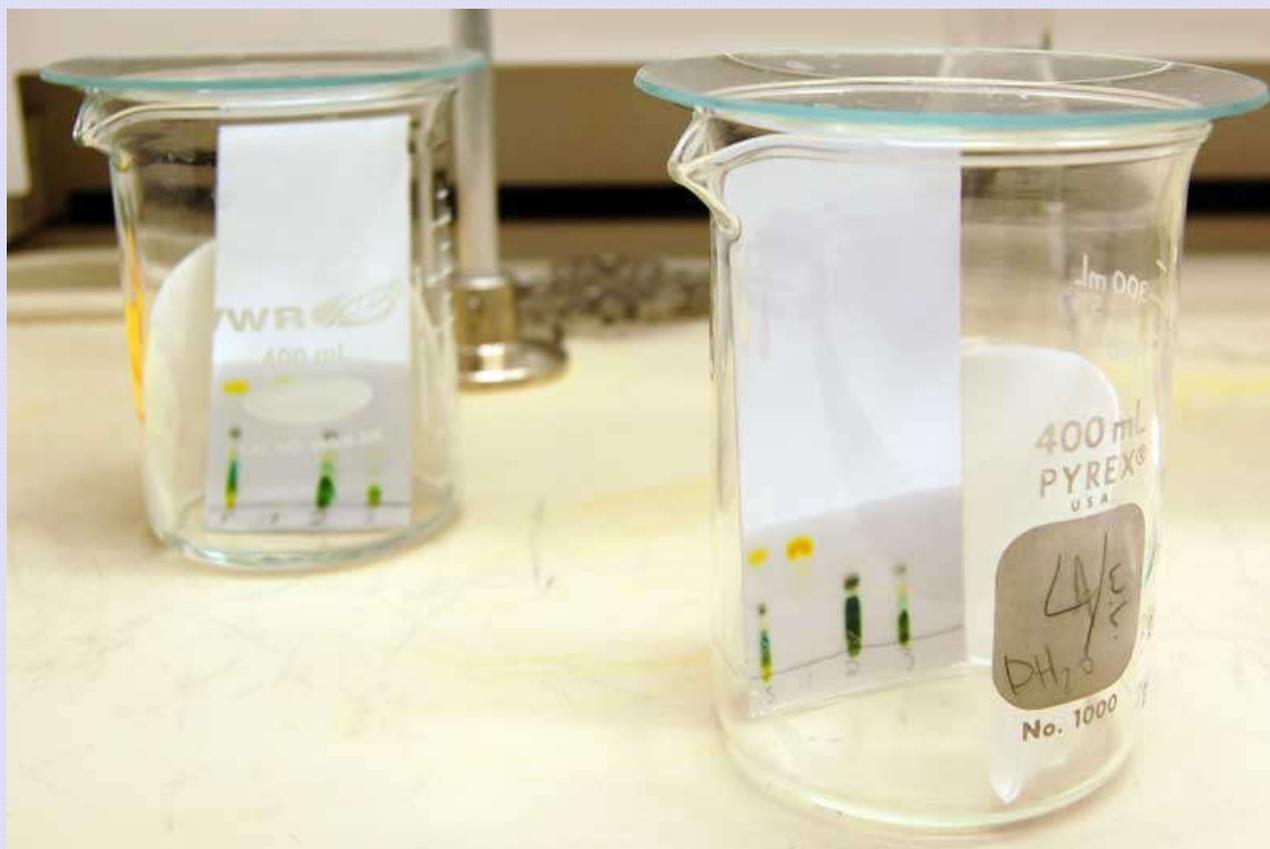


Тонкослойная хроматография

Разделяемые вещества по-разному распределяются между тонким сорбирующим слоем и протекающим через него (вверх) элюентом, вследствие чего расстояния, на которые эти вещества смещаются, различаются в зависимости от степени сродства вещества к сорбенту и элюенту, и от молярной массы вещества.



Тонкослойная хроматография

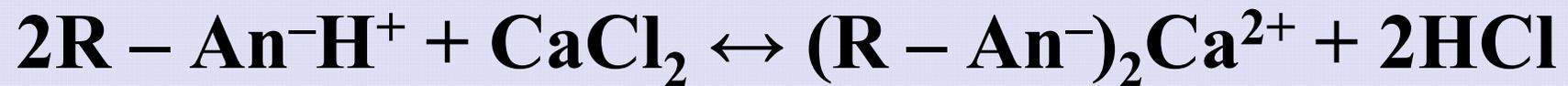


Ионообменная хроматография

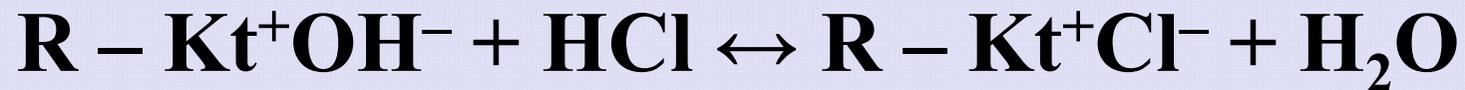
В основе разделения лежит обратимый стехиометрический обмен, входящих в состав ионита ионов, на одноименно заряженные ионы из раствора.

Схема ионообменного обессоливания воды

Катионит:



Анионит:



Деионизатор



ЭКСКЛЮЗИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

гель-проникающая

Жидкая фаза – гидрофобная

гель-фльтрационная

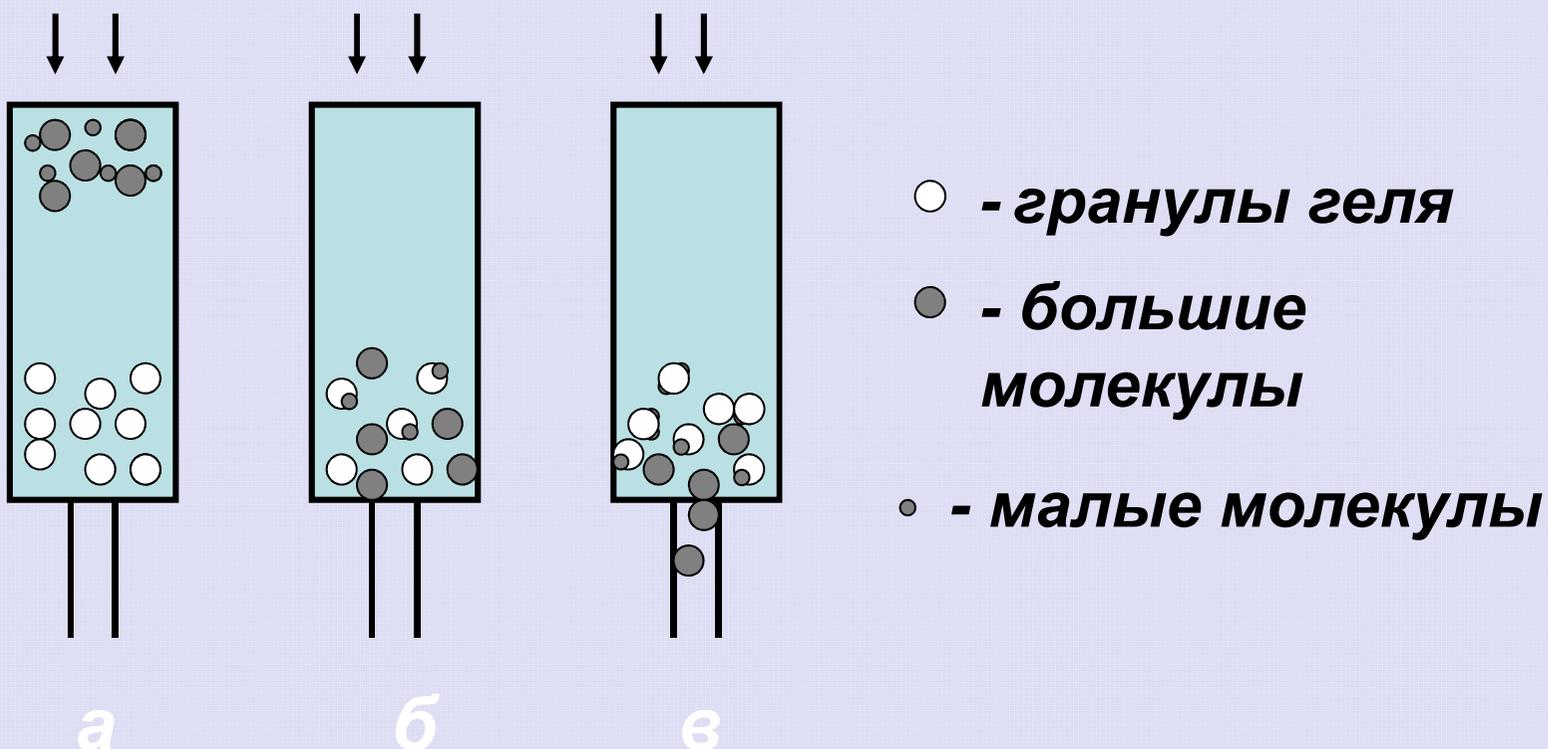
Жидкая фаза – гидрофильная

Разделение компонентов в эксклюзионной хроматографии основано на распределении молекул в соответствии с их размерами между растворителем, заполняющим поры сорбента, и протекающим между частицами сорбента.

Растворитель в порах сорбента служит **неподвижной фазой,** а **вытекающий** из колонки – **подвижной фазой.**

Схема гель-фильтрации

поток растворителя

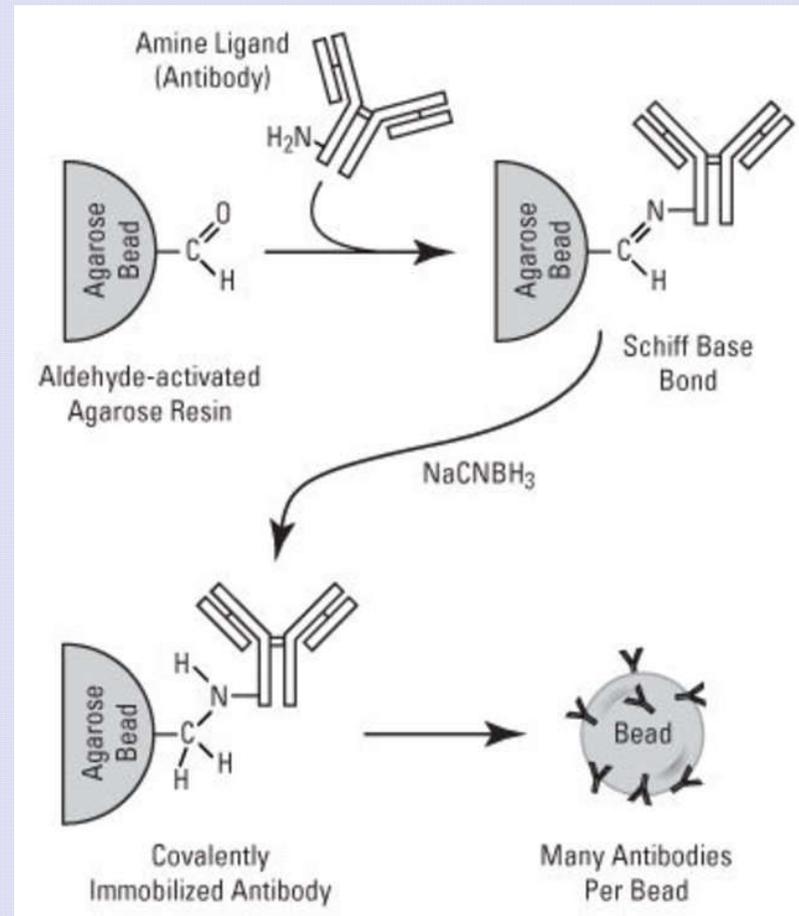


Гель – это сорбент, гранулы геля содержат поры определенного размера.

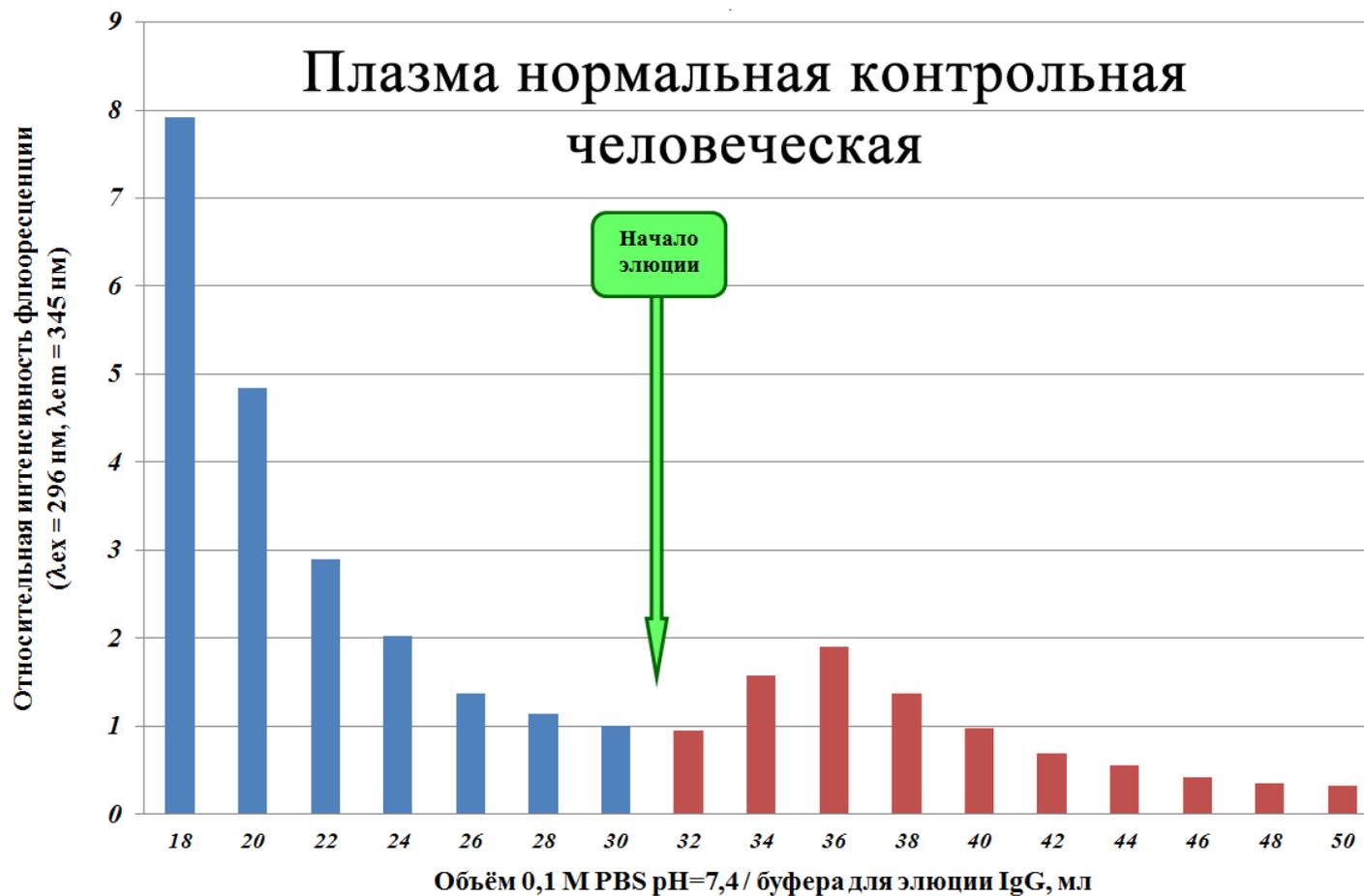
Афинная (биоспецифическая) хроматография

**метод очистки и разделения белков,
основанный на их взаимодействии со
специфическим лигандом, ковалентно
связанным с инертным носителем
(матрицей)**

Аффинная хроматография



Результаты аффинной хроматографии



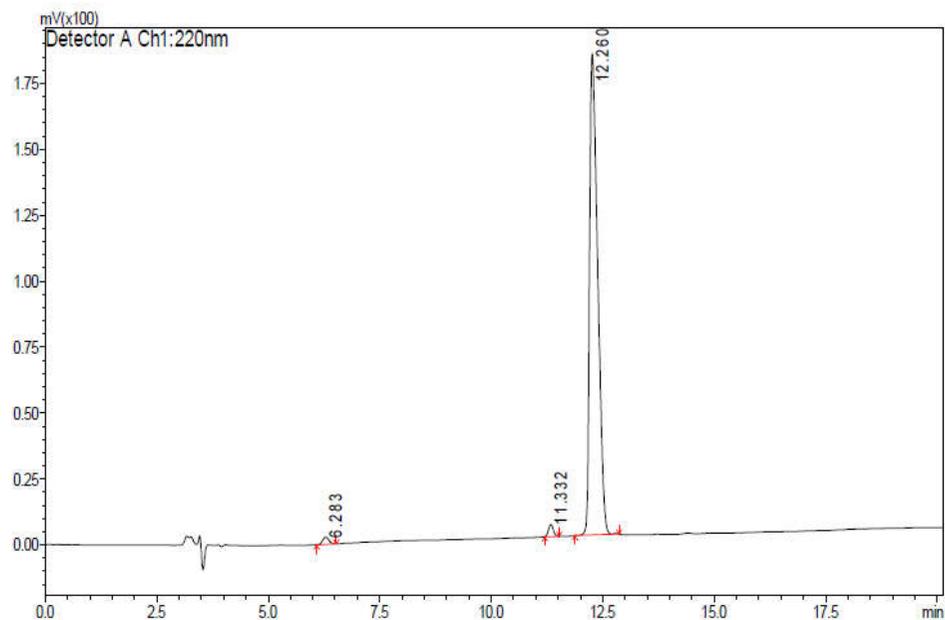
ВЭЖХ

(высокоэффективная
жидкостная хроматография)



Хроматограмма

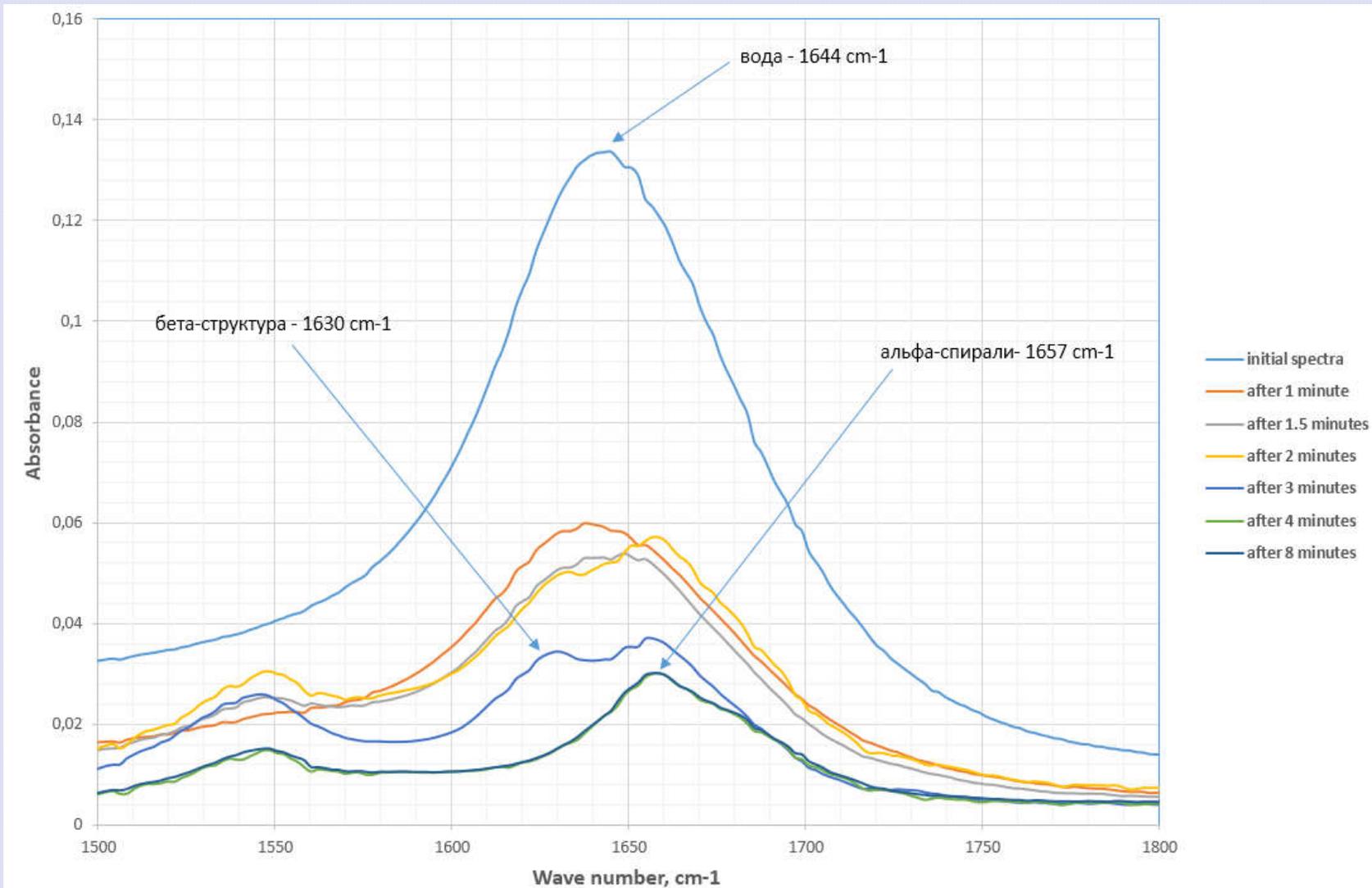
HPLC Column Merck (250×4.6mm I.D.) C18
Detection wavelength 220 nm
Gradient 24-44%B in 20 min
Buffer A 0.05%TFA in H₂O
Buffer B 0.05%TFA in 90% CH₃CN
Gradient A B
0.01 min 76% 24%
20.0 min 56% 44%
20.1 min 0% 100%
30.0 min STOP



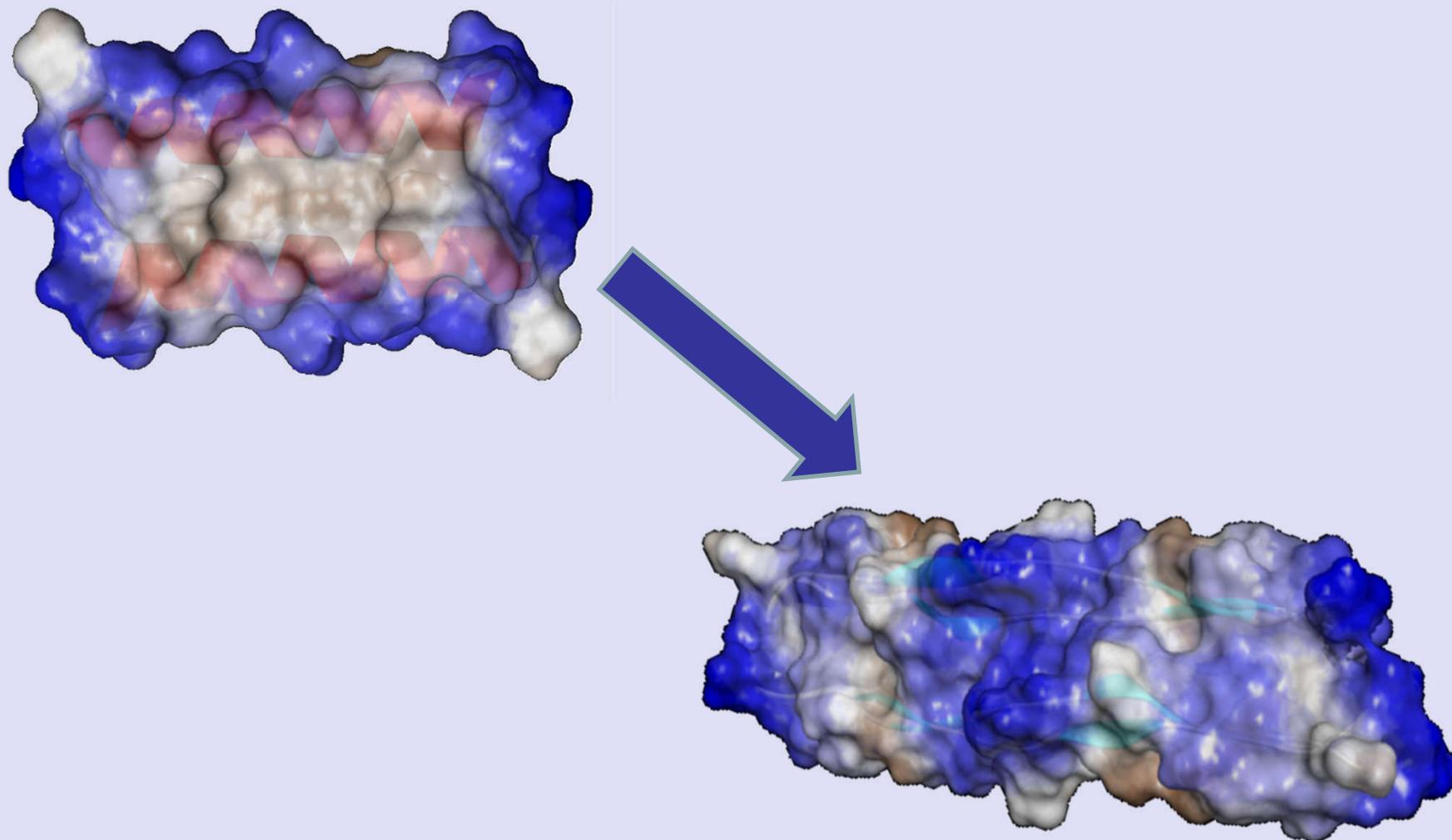
PeakTable				
Detector A Ch1 220nm				
Peak#	Ret. Time	Area	Area %	Height
1	6.283	27135	1.141	2746
2	11.332	34396	1.447	4557
3	12.260	2316023	97.412	182379
Total		2377555	100.000	

Признаки отличия	Физическая адсорбция	Хемосорбция
<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Природа действующих сил <input type="checkbox"/> Тепловой эффект кДж/моль <input type="checkbox"/> Обратимость <input type="checkbox"/> Способность молекул адсорбата к перемещению 	<p>Ван-дер-Вальсовы</p> <p>4 – 40</p> <p>обратима</p> <p>локализованная, нелокализованная</p>	<p>«Химические»</p> <p>>40</p> <p>необратима</p> <p>локализованная</p>

Структурные переходы во время адсорбции ИК-НПВО



Альфа/бета переход на гидрофобной поверхности



Спасибо за внимание!