**Лекция №13**

**Физико-химические свойства поверхностных явлений**

**7. Сорбция. Понятие адсорбции и абсорбции. Физическая и химическая адсорбция. Зависимость величины адсорбции от различных факторов. Значение сорбции в медицине.**

*К поверхностным явлениям относятся процессы, протекающие в гетерогенных системах на поверхности раздела фаз.*

*В организме содержится большое количество клеток и все они имеют границу раздела.*

***Сорбция*** *– накопление одного вещества на поверхности другого вещества или в его объеме.*

*Если накопление вещества идет на поверхности другого вещества – это* ***адсорбция****.*

*Если накопление вещества идет в объеме другого вещества – это* ***абсорбция****.*

Вещество, которое поглощается или накапливается называется **адсорбтив** или **абсорбтив**.

Вещество, на котором происходят процессы поглощения или накопления **адсорбент** или **абсорбент**.

Адсорбтив + адсорбент = адсорбат (на поверхности)

Абсорбтив + абсорбент = абсорбат (в объеме)

При повышении t происходит обратный процесс – десорбции, при этом

 Н > 0.

Вымывание или удаление вещества с помощью растворителя (адсорбента) называется **элюция**.

*Сорбция бывает:*

*- физическая (действуют межмолекулярные силы и не образуются устойчивые соединения);*

*- химическая (характеризуется устойчивым процессом, который необратим СаО + СО2 → СаСО3).*

***Факторы, влияющие на адсорбцию.***

*1. Природа адсорбента и адсорбтива.*

*2. Темпераьура: СТ t, адсорбция ↓.*

*3. От концентрации адсорбтива, с повышением концентрации адсорбция ↑.*

*4. От давленич (р): СТ р, адсорбция ↑.*

*5. рН раствора.*

**В медицине встречаются с сорбцией в следующих процессах:**

1. Эритроциты в легких поглощают О2, т.е. сорбируют, а затем в тканях происходит его десорбция (HHbO2 → HHb + O2).

2. В результате взаимодействия E и S происходит ферментативная реакция

E + S ES → P + E

3. Перенос питательных веществ с кровью – это адсорбция.

4. Переваривание липидов в ЖКТ сопровождается адсорбцией на них желчных кислот и происходит эмульгирование, т.е. дробление крупных липидных капель на более мелкие.

5. Всасывание продуктов питания происходит в результате адсорбции.

6. Процесс образования комплекса АГ и АТ в процессе иммунного ответа происходит через адсорбцию.

7. Процесс очищения крови от токсинов – гемосорбция происходит при помощи сорбентов (активированный уголь).

8. Удаление из организма ионов токсических соединений происходит при помощи адсорбента (активированный уголь, энтерос гель и др.).

Все биологические системы представляют собой гетерогенные системы, состоящие из двух или более фаз, которые отдельны друг от друга поверхностью раздела, где свойства системы изменяются скачкообразно.

Поэтому на поверхности раздела фаз наблюдаются различные поверхностные явления:

1) поверхностное натяжение;

2) сорбция;

3) адгезия;

4) смачивание;

5) капиллярная конденсация.

**5. Поверхностное натяжение и поверхностная**

**энергия Гиббса.**

*Поверхностное натяжение – это способность молекул жидкости притягиваться сильнее друг к другу на границе раздела фаз, чем к воздуху над ней.*

граница раздела

жидкость

слабее воздух

В любом жидком веществе молекулы находятся в постоянном движении.

Посреди жидкости молекулы притягиваются другими молекулами во всех направлениях. Однако, на поверхности, где над жидкостью находится только воздух, молекулы притягиваются сбоку и вниз другими молекулами.

поверхностный слой молекул более плотный

граница раздела

жидкость

воздух

середина жидкости

Это нисходящее притяжение молекул поверхностного слоя (уровня) заставляет их плотнее притягиваться друг к другу, сжимаясь в более устойчивое выровненное положение. Этот более плотный ряд поверхностных молекул образует подобие упругой мембраны на поверхности жидкости. *Таким образом в поверхностном слое жидкости молекулы расположены более плотно и плавно выстроены друг с другом, в отличие от более хаотических молекул срединного слоя жидкости. Помимо этого, молекулы поверхностного слоя сильнее притягиваются к молекулам глубинных слоев, что приводит к образованию поверхностного натяжения.*



Поверхностное натяжение имеет двойной физический смысл:

1) энергетический (термодинамический)

2) силовой (механический).

Энергетическое (термодинамическое) поверхностное натяжение – это работа затрачиваемая жидкостью на создание единицы площади поверхности раздела фаз.

площадь поверхности раздела

Силовое (механическое) поверхностное натяжение – это сила, действующая на единицу длины контура, ограничивающего поверхность раздела фаз.

Таким образом поверхностное натяжение имеет два смысла.

Энергетический смысл: поверхностное натяжение – это удельная поверхностная энергия.

Силовой смысл: поверхностное натяжение – это сила способная сократить свободную поверхность до минимума при данном объеме. Рис. Жидкость удерживает проволоку, уравновешенную гирей – силовое поверхностное натяжение.

гиря

проволочное кольцо

**Поверхностная энергия Гиббса.**

В любом жидком веществе молекулы находятся в постоянном движении. На молекулы, находящиеся внутри растворе межмолякулярные силы действуют равномерно, т.е. равнодейственно (их действие скомпенсированно).

На молекулы, находящиеся на границе раздела фаз, межмолекулярные силы действуют не равномерно (т.е. снизу и по бокам).

воздух

жидкость

Это приводит к тому, что молекулы поверхностного слоя обладают юольшей энергией, которая приводит к возникновению поверхностного натяжения – σ.

σ – это избыток свободной энергии на поверхностном слое, отнесенный к единице площади поверхности.

G

G

σ = или σ =

S

S

где σ – поверхностное натяжение, S – единица поверхности

или G = σ \* Sа

Дж

σ =

Дж

см2

σ Н2О = 72,75

см2

Дж

σ сыв. крови = 46-47

см2

Всякая система, согласно II закону термодинамики стремится к уменьшению свободной энергии G или G.

Если система обладает свободной энергией – G, больше чем минимальной, то в ней самопроизвольно происходит процесс уменьшения ее свободной энергии.

**Уменьшение свободной энергии происходит**

**2мя путями**

за счет уменьшения S –площади поверхности

- при явление фагоцитоза, когда большие клетки поглощают мелкие происходит уменьшение S занимаемой микроорганизмами

- капли тумана собираются в дождь

за счет уменьшения σ

Если σ уменьшается, то уменьшается G.

σ можно уменьшить за счет адсорбции – самопроизвольный процесс концентрирования одного вещества на поверхности другого, приводящего к уменьшению свободной энергии.

**Факторы, влияющие на адсорбцию.**

1. Природа адсорбента и адсорбтива.

2. Темпераьура: СТ t, адсорбция ↓.

3. От концентрации адсорбтива, с повышением концентрации адсорбция ↑.

4. От давленич (р): СТ р, адсорбция ↑.

5. рН раствора.

**Виды адсорбции по фазам.**

на неподвижной поверхности (твердое тело)

а) газ – твердое тело

б) жидкость – твердое тело

на подвижной поверхности (жидкость)

а) газ – жидкость

б) жидкость – газ

**Адсорбция на подвижной поверхности раздела.**

**Уравнение Гиббса.**

Поверхностное натяжение (σ) водных растворов отличается от σ чистой воды.

При растворении различных по природе веществ в Н2О наблюдается 3 случая изменения σ:

1. σ = const (постоянное значение) – сахар.

2. σ ↑ - кислоты, щелочи, соли.

3. σ ↓ - при растворении органических кислот, спиртов, мыл. ВЖК (солей ВЖК).

*Вещества повышающие σ называются поверхностно-инактивными веществами. Они выталкиваются из поверхностного слоя адсорбента. Адсорбция поверхностно-инактивированных веществ называется отрицательной.*

*Вещества ↓ σ называются поверхностно-активными веществами (ПАВ). Они накапливаются в поверхостном слое жидкости и здесь адсорбция положительная.*

Количественная зависимость между величиной адсорбции (Г – гамма) на поверхности и изменением поверхностного натяжения ( σ ) с изменением концентрацией адсорбтива ( С ) описываются уравнением Гиббса:

изменение поверхностного натяжения

σ

С

Г = - \*

концентрация адсорбтива

С

RT

С2 – С1

 σ = σ2 – σ1

начальная концентрация

конечная концентрация

на глубине

на поверхности

σ

это поверхностная активность

С

Для ПАВ

 σ = σ2 – σ1; σ2 < σ1

 σ < 0

 σ

< 0

С

Г >0 – величина адсорбции положительная

Для поверхностно-инактивных веществ

 σ = σ2 – σ1; σ > 0

 σ

> 0

С

Г < 0 – величина адсорбции отрицательная

Гиббс установил зависимость поверхностной активности от концентрации адсорбента.

Г = f C (ПАВ)

σ = f (ПАВ)

Т = const

Дж

σ

уменьшается

Г - увеличивается

см2

**6. Поверхностно-активные (ПАВ) и поверхностно-неактивные вещества. Правило Траубе. Значение ПАВ в медицине и фармакологии.**

*ПАВ – это гидрофильно гидрофобные молекулы, состояние из двух видов функциональных групп: полярных и неполярных.*

*Полярные группы : -СООН, -NH2, -SO3H, -OH, которые гидратируются молекулами воды.*

*Неполярные группы: углеводородный радикал (-СН3, -СН2), чем больше его длина, тем гидрофобнее молекула ПАВ.*

неполярная часть

полярная часть

В организме к ПАВ относят молекулы белков, липидов, ВЖК, белково-липидные комплексы.

***Значение ПАВ в медицине и фармакологии.***

*1. Участие в построении мембран клеток.*

*2. Эмульгирование жиров за счет желчных кислот, которые выполняют функцию ПАВ.*

*3. В организме липиды и жирные кислоты накапливаются у стенок сосудов, мембран, а затем проникают через них в кровь и в клетки.*

*4. Некоторые ПАВ обладают бактерицидным действием, т.к. они внедряются в мембрану бактерий, нарушают ее структуру и проницаемость, вызывая гибель бактериальной клетки.*

*5. Установление диагноза: при изменении содержания ПАВ в организме диагносцируют некоторые заболевания (по показателям ЛП и белкам).*

*6. ПАВ используют для приготовления моющих средств: ПАВ являются детергентами, внедряясь в жирные вещества, они их эмульгируют,*

*7. Солюбилизирующее действие ПАВ, т.е. растворение органических веществ в углеводородной части ПАВ.*

**Дополнительный материал**

**Ориентация ПАВ в поверхностном слое. Структура биомембран.**

**Мицеллы: сферические и пластинчатые.**

При увеличении углеводородного радикала у молекулы ПАВ, увеличивается их поверхностная активность.

Отсюда следует правило Дюкло-Траубе:

При увеличении углеводородного радикала на группу –СН2 в ПАВ поверхностная активность увеличивается в 2,5-3 раза.

Правило Дюкло-Траубе справедливо для малых концентраций ПАВ в растворе при свободном расположении ПАВ на поверхности раздела.

Ориентация ПАВ встречается

1) при малой [C] конц

2) при средней [C] конц

3) при большой [C] конц

1. При малой [C] радикалы ПАВ находятся в лежачем положении.

граница раздела

воздух

вода

гидрофобная часть ориентирована в воду.

2. При средней [C] происходит выталкивание гидрофобной части ПАВ в воздух.

граница раздела

воздух

вода

3. При высокой [C] образуется частокол Ленгмюра, т.е. поверхность полностью покрыта ПАВ, т.к. все гидрофобные части ПАВ повернуты под 900 С, и образуется мономолекулярная пленка.

граница раздела

воздух

вода

В зависимости от природы растворителя ПАВ ориентированы:

бензол

воздух

вода

При увеличении ПАВ в воде образуются мицеллы сферические и пластинчатые.

в воде в неполярных растворителях

сферические мицеллы

пластинчатые мицеллы

Сферические мицеллы называют жидкими кристаллами.

Липидные тельца наподобие сферических мицелл называют липосомами.

Липосомы – это искусственно полученные мицеллы образованные из биомолекулярного слоя липидов.

липосома

Искусственные липосомы используют в векторовной целенаправленной терапии. Внутрь липосомы вводят лекарственное вещество, или белок, который не доступен иммунным силам организма. И это лекарство селективно направляется в клетку.
Мембраны клетки и клеточных структур представляют собой смесь билипидного слоя и белков.

белки-70-80%

белки

липиды

липиды-30-40%



*Основные положения теории мономолекулярной адсорбции на твёрдых поверхностях:*

*1. Адсорбция идет только на активных центрах;
2. Один активный центр абсорбирует одну молекулу;*

*3. При установлении равновесия скорости адсорбции равна скорости десорбции;
4. При малых концентрациях на поверхности абсорбента образуются только моно молекулярной слой.*

Адсорбцию газов и жидкостей на твёрдых поверхностях описывает уравнение Ленгмюра

активный центр

адсорбция для жидкостейй

концентрация

КС

Г=Г∞

1+(КС)

константа адсорбции равновесия для жидкостей и газов

Сmax

величина адсорбции при максимальной концентрации