



ЛЕКЦІЇ З КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ФАРМАЦЕВТИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ЛЕКЦІЇ З КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

Навчальний посібник для студентів
вищих фармацевтичних навчальних закладів

За редакцією
В.І. Кабачного

Харків
НФаУ
«Золоті сторінки»
2013

УДК 541.18

ББК 24.5

Л 50

Автори: В.І. Кабачний, В.П. Колеснік,
Л.Д. Грицан, Т.О. Томаровська, М.Є. Блажеевський

Рецензенти:

Кафедра фізичної хімії Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» (доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри В.М. Кошкін, кандидат хімічних наук, професор кафедри Ю.І. Долженко);

В.І. Лебідь, доктор хімічних наук, професор кафедри фізичної хімії Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна;

В.В. Огурцов, кандидат фармацевтичних наук, доцент, завідувач кафедри загальної, біонеорганічної та фізколоїдної хімії Львівського національного медичного університету імені Данила Галицького.

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України як навчальний посібник для студентів вищих фармацевтичних навчальних закладів (лист №1/11-4094 від 17.05.2010 р.)

Л 50 **Лекції з колоїдної хімії** : навч. посіб. для студ. вищ. фармацевц. навч. закл. / В.І. Кабачний, В.П. Колеснік, Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : НФаУ : Золоті сторінки, 2013. — 176 с.

ISBN 978-966-615-434-0

ISBN 978-966-400-304-6

Курс колоїдної хімії викладений відповідно до діючих програм для вітчизняних та іноземних студентів фармацевтичних вищих навчальних закладів і фармацевтичних факультетів медичних вищих навчальних закладів III–IV рівнів акредитації. Посібник містить вступ і 11 лекцій з трьох розділів курсу колоїдної хімії.

Для студентів усіх форм навчання та спеціальностей за напрямками «Фармація» та «Біотехнологія». Посібник може бути корисним також викладачам, аспірантам та практичним працівникам фармацевтичної галузі, які бажають розширити свої знання з колоїдної хімії.

УДК 541.18

ББК 24.5

ISBN 978-966-615-434-0

ISBN 978-966-400-304-6

© Автори, 2013

© Національний фармацевтичний університет, 2013

ЗМІСТ

Передмова.....	4
Основні позначення і скорочення	5
Вступ	6
Розділ I. Поверхневі явища	11
<i>Лекція № 1. Поверхнева енергія і поверхневий натяг.</i> Когезія та адгезія. Змочування.....	12
<i>Лекція № 2. Основні закономірності адсорбції.</i> Теорії адсорбції.....	29
<i>Лекція № 3. Адсорбція електролітів.</i> Практичне застосування адсорбції	49
Розділ II. Фізикохімія дисперсних систем	73
<i>Лекція № 1. Загальна характеристика</i> дисперсних систем. Методи їх одержання та очищення.....	74
<i>Лекція № 2. Молекулярно-кінетичні та оптичні властивості</i> дисперсних систем.....	84
<i>Лекція № 3. Електричні властивості дисперсних систем</i>	<i>99</i>
<i>Лекція № 4. Стійкість і коагуляція ліофобних</i> високодисперсних (колоїдних) систем.....	116
<i>Лекція № 5. Окремі класи дисперсних систем.....</i>	<i>129</i>
<i>Лекція № 6. Колоїдні поверхнево-активні речовини</i>	<i>143</i>
Розділ III. Фізикохімія високомолекулярних сполук та їх розчинів.....	151
<i>Лекція № 1. Високомолекулярні сполуки.</i> Класифікація, методи одержання та деякі властивості високомолекулярних сполук.....	152
<i>Лекція № 2. Розчини високомолекулярних сполук,</i> їх деякі властивості.....	163

ПЕРЕДМОВА

Даний посібник підготовлений на основі курсу лекцій для студентів Національного фармацевтичного університету. Навчальний матеріал, включений до нього, розширює та доповнює зміст відповідних розділів підручника і має допомогти студентам краще засвоїти теоретичні основи колоїдної хімії. Актуальність його видання обумовлена зменшенням обсягу аудиторних годин з відповідним збільшенням часу, що відводиться для самостійної роботи студентів в умовах кредитно-модульної системи організації навчального процесу.

Навчальний посібник містить вступ і одинадцять лекцій з трьох розділів курсу колоїдної хімії відповідно до діючих програм. Перед текстом кожної лекції подані план та список рекомендованої основної та додаткової літератури. У кожному розділі підкреслено значення колоїдної хімії для фармації, медицини, технології лікарських та парфумерно-косметичних засобів, біотехнології тощо. Термінологію і позначення фізико-хімічних величин наведено відповідно до номенклатурних правил ІЮПАК.

Автори вдячні рецензентам проф. В.І. Лебедю, проф. В.М. Кошкіну, проф. Ю.І. Долженку та доц. В.В. Огурцову за корисні поради і зауваження, які сприяли поліпшенню посібника, та співробітнику кафедри фізичної і колоїдної хімії НФаУ О.О. Мозговій за виконання великої роботи з підготовки рукопису до видання.

Автори будуть вдячні всім, хто висловить зауваження і побажання щодо цього навчального посібника.

ОСНОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ І СКОРОЧЕННЯ

A — абсолютна адсорбція	V — об'єм
D — коефіцієнт дифузії; дисперсність	W — робота
E — електрорушійна сила; напруженість електричного поля; енергія	W' — корисна робота
F — число Фарадея; енергія Гельмгольца	z_i — заряд іона
G — енергія Гіббса	Γ — гіббсова адсорбція (поверхневий надлишок)
g — поверхнева активність; прискорення вільного падіння	Γ_{∞} — гранична адсорбція
H — ентальпія	α — ступінь дисоціації; ступінь набухання
I — іонна сила розчину; інтенсивність світлорозсіяння; сила струму	ε_0 — електрична стала
K — константа рівноваги	ε — діелектрична проникність
k — константа швидкості реакції; константа Больцмана	ζ — електрокінетичний (дзета-) потенціал
M — молярна маса	θ — крайовий кут; ступінь заповнення моношару; час половинної коагуляції
$\bar{M}_w$ — середньомасова молекулярна маса	η — в'язкість
$\bar{M}_n$ — середньочисельна молекулярна маса	κ — питома електрична провідність
N_A — число Авогадро;	λ — товщина дифузного шару; довжина хвилі
m — маса; молярна концентрація, моль/кг	ν — стехіометричний коефіцієнт; частинкова концентрація
n — кількість речовини, моль; кінетичний порядок реакції	π — осмотичний тиск
p — тиск	ρ — густина
Q — кількість теплоти; кількість електрики	σ — поверхневий натяг
R — газова стала	τ — час; мутність
S — ентропія	φ — електродний потенціал
$S_{\text{сед}}$ — константа седиментації	БАР — біологічно активна речовина
T — температура шкали Кельвіна	ВМС — високомолекулярна сполука
t^0 — температура шкали Цельсія	ГЛБ — гідрофільно-ліпофільний баланс
U — внутрішня енергія; електрична напруга	ІЕТ — ізоелектрична точка
v — швидкість седиментації	ККМ — критична концентрація міцелоутворення
	ПЕШ — подвійний електричний шар
	ПАР — поверхнево-активна речовина

ВСТУП

Предмет колоїдної хімії

Колоїдна хімія спочатку була лише розділом фізичної хімії. Нині це самостійна наука, що вивчає властивості *дисперсних систем*. Дисперсними називають гетерогенні системи з високим ступенем дисперсності. До високодисперсних систем належать туман, дим, колоїдні розчини металів, сульфиду миш'яку, йодиду срібла, розчини органічних барвників, молоко, порошки, піни, емульсії тощо. Роздрібнена фаза називається дисперсною фазою, а середовище, в якому вона розподілена, — дисперсійним середовищем. *Сучасну колоїдну хімію* визначають як *фізикохімію дисперсних систем і поверхневих явищ* (П.О. Ребіндер).

Основні етапи розвитку колоїдної хімії

Як самостійна наукова дисципліна колоїдна хімія виникла на початку XX століття, хоча багато явищ та процесів, що розглядаються у курсі колоїдної хімії, були відкриті і досліджені набагато раніше.

Так, М.В. Ломоносов (1751) вивчав тверді колоїдні системи, розробив методи їх одержання і заснував нову галузь російської промисловості — *виробництво кольорового скла*. Професор Московського університету Ф.Ф. Рейсс (1808) відкрив рух частинок суспензії глини (електрофорез) і дисперсійного середовища (електроосмос) під дією зовнішнього електричного поля, які покладено в основу дослідження електричних властивостей дисперсних систем. Італійський хімік Сельмі (1846) й англійський фізик Фарадей ввели в науку поняття «псевдорозчин», що відповідає сучасному поняттю «колоїдний розчин». Ф. Сельмі (1845) вивчав колоїдні розчини хлориду срібла, сірки, берлінської лазурі та висловив думку, що в цих розчинах існують агрегати

молекул. К. Негелі назвав їх міцелами (від лат. *міса* — частинка), а системи — золями. Англійський фізик М. Фарадей (1857) розробив методи одержання золів металів і довів, що колоїдна частинка складається з чистого металу. Англійський хімік Томас Грем (1861), якого називають засновником колоїдної хімії, розробив низку практичних методів одержання колоїдних розчинів і очищення їх методом діалізу, ввів у науку саме поняття «колоїд» і колоїдно-хімічну термінологію, яка в значній мірі збереглася донині.

Таким чином, до 60-х років XIX століття було встановлено характерні особливості, що відрізняють колоїдні розчини від істинних:

1. На відміну від істинних розчинів, які є оптично прозорими, всі колоїдні розчини здатні розсіювати світло (явище *опалесценції*).

2. На відміну від істинних, колоїдні розчини дуже поволі дифундують і мають дуже малий осмотичний тиск.

3. Вони здатні до діалізу, тобто можуть бути очищені за допомогою напівпроникної мембрани від розчинених у них домішок низькомолекулярних речовин.

4. На противагу істинним, колоїдні розчини агрегативно нестійкі і здатні руйнуватися (коагулювати) під впливом зовнішніх чинників.

5. Частинки колоїдних розчинів здатні переміщатися в електричному полі до того чи іншого електроду, тобто вони зазвичай мають заряд.

Томас Грем, вивчаючи властивості колоїдних розчинів (колоїдів), зробив висновок, що вони відрізняються за своєю природою від звичайних речовин — кристалоїдів. Тому він умовно поділив світ речовин на два: світ колоїдів і світ кристалоїдів.

Професор Київського університету І.Г. Борщов (1869), сучасник Грема, зазначав можливість кристалічної будови частинок, присутніх у колоїдних розчинах, що надалі було підтверджено рентгенографічно. Пізніше, ґрунтуючись на теоретичних міркуваннях і великому експериментальному матеріалі, професор Санкт-Петербурзького гірничого інституту П.П. Веймарн (1904) довів, що одна і та сама речовина в одних умовах може

мати властивості кристалоїду, а в інших — утворювати колоїдні розчини. Наприклад, хлорид натрію у воді утворює істинний розчин, а в бензолі — колоїдний. Отже, слід правильно говорити не про колоїдну речовину, а про колоїдний стан речовини як про загальний особливий стан матерії.

Колоїдний стан речовини — це високодисперсний (сильно роздроблений) стан, у якому окремі частинки є не молекулами, а агрегатами, що складаються з безлічі молекул, тому їм можуть бути приписані всі термодинамічні властивості фази. Аналогічно молекули розчинника утворюють іншу фазу. Отже, будь-який колоїдний розчин, на відміну від істинного, є гетерогенною, багатофазовою (у простому випадку двофазовою) системою.

Принципове значення і велике майбутнє нового розділу природознавства передбачив Д.І. Менделєєв. Він вивчав колоїдні системи і довів експериментально, що майже всі речовини можуть бути одержані в колоїдному стані за певних умов, підготувавши цим ідею *універсальності колоїдного стану*.

У 1903 році Р. Зігмонді та Г. Зідентопф сконструювали ультрамікроскоп, з допомогою якого обчислили розміри частинок у золях і перевірили теорію броунівського руху, розроблену А. Ейнштейном і М.С. Смолуховським (1905–1906).

Великий внесок у подальший розвиток колоїдної хімії зробила російська школа хіміків — Шишковський, Тітов, Думанський, Шилов, Гедройц, Песков, Дерягін, Ребіндер та ін. Ними одержано багато дисперсних систем, вивчена їх стійкість, розроблена теорія коагуляції електролітами, отримані нові дані про структурно-механічні властивості дисперсних систем тощо.

У 1903–1930 роках розвивається вчення про адсорбцію, що стало теоретичним фундаментом колоїдної хімії (М.С. Цвет, 1903; Б. Шишковський, 1908; І. Ленгмюр, 1917; Г.М. Фрейндліх, 1926; М.А. Шилов, 1930). У цей же час закладаються основи теорії подвійного електричного шару (Р. Гуї, Д. Чепмен, О. Штерн, 1910–1924), розроблена теорія коагуляції (М.С. Смолуховський, 1916).

Величезне значення для розвитку колоїдної хімії мали роботи М.П. Пескова. Він досліджував стійкість колоїдних систем, ним запропоновано поняття про два види стійкості — агрегативну

і кінетичну. У наш час проблема стійкості колоїдних систем — одна з головних у науці про колоїди. В її розв'язання великий внесок зробили П.О. Ребіндер (структурно-механічні властивості колоїдних систем), Б.В. Дерягін та Л.Д. Ландау (теорія стійкості колоїдних систем).

Колоїдна хімія відіграє важливу роль у науково-технічному прогресі. Особливо велике значення вона має для медицини і фармації. У медицині сьогодні широко застосовуються методи колоїдної хімії: гемодіаліз, гемофільтрація, сорбційна екстракорпоральна детоксикація організму, препаративний електрофорез клітин тощо. У фармації для необхідного впливу біологічно активної речовини на осередок захворювання (ураження) як лікарські форми використовують емульсії, мазі, пасти, порошки тощо, тому вивчення властивостей цих систем і способів їх одержання дає можливість обрати раціональну технологію виготовлення, умови зберігання, а також передбачити можливий механізм терапевтичної дії.

Вивчення колоїдної хімії необхідне для підготовки кваліфікованого фахівця у галузі фармації, основним напрямком діяльності якого є розробка ефективних лікарських препаратів у вигляді аерозолів, мазей, супозиторіїв тощо.

Розділи колоїдної хімії

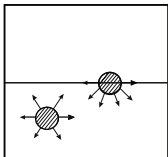
Поверхневі явища. Поверхневими називають явища, що відбуваються на межі поділу фаз. Найважливіше з них — адсорбція. Поверхневі явища мають велике значення для технології ліків (у виробництві, очищенні, виборі умов зберігання), для встановлення механізму дії лікарських речовин, прогресу хімічних та біологічних наук.

Методи отримання та очищення дисперсних систем. У розділі розглядають конденсаційні та диспергаційні методи одержання дисперсних систем, а також методи їх очищення за допомогою діалізу, ультрафільтрації та ін. Конденсаційні і диспергаційні методи застосовують для одержання лікарських препаратів у таких формах, як суспензії, емульсії, аерозолі тощо.

Молекулярно-кінетичні, оптичні, електричні, структурно-механічні властивості дисперсних систем. У цих розділах колоїдної хімії вивчають дифузію, осмос, седиментацію, розсіювання світла, електрокінетичні явища (електроосмос, електрофорез та ін.) у дисперсних системах, їх реологічні властивості. Вивчення властивостей дисперсних систем дає можливість визначити раціональну технологію виготовлення лікарських емульсій, суспензій, золів, порошків, мазей та ін., а також розробити методи аналізу та умови їх зберігання.

Стійкість і коагуляція дисперсних систем. Цей розділ колоїдної хімії розглядає теорію стійкості і коагуляції дисперсних систем, яка складає основу технології одержання стабільних лікарських препаратів: золів, емульсій, суспензій тощо.

Високомолекулярні сполуки та їх розчини. Розділ фізичної та колоїдної хімії, що вивчає властивості високомолекулярних сполук та їх розчинів: розчинення і набухання високомолекулярних сполук, осмотичний тиск і в'язкість їх розчинів, властивості розчинів поліелектролітів, драглів та інших. високомолекулярних сполук застосовують у медицині та фармації для виготовлення інструментарію, протезів, оболонок пігулок, а також як стабілізатори емульсій, основи мазей, кровозамінники та ін.



РОЗДІЛ І. ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА

ЛЕКЦІЯ №1

**Поверхнева енергія і поверхневий натяг.
Когезія та адгезія. Змочування**

ЛЕКЦІЯ №2

Основні закономірності адсорбції. Теорії адсорбції

ЛЕКЦІЯ №3

**Адсорбція електролітів. Практичне застосування
адсорбції**

Лекція № 1

ПОВЕРХНЕВА ЕНЕРГІЯ І ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ. КОГЕЗІЯ ТА АДГЕЗІЯ. ЗМОЧУВАННЯ

П л а н л е к ц і ї

1. Поверхневі явища та їх значення для фармації.
2. Поверхнева енергія та поверхневий натяг.
3. Поверхневий натяг розчинів. Поняття про поверхнево-активні речовини. Рівняння Шишковського.
4. Поверхнева активність. Правило Дюкло–Траубе.
5. Когезія та адгезія.
6. Змочування.

Л і т е р а т у р а

Основна:

1. Фізична і колоїдна хімія : підруч. для фармац. вузів / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : Прапор : Вид-во УкрФА, 1999. — С. 220–228.
2. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. — М. : Высш. шк., 1990. — С. 302–325.

Додаткова:

1. Фармацевтична енциклопедія. — 2-ге вид., перероб. і допов. — К. : Моріон, 2010. — 1632 с.
2. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг. — Л. : Химия, 1984. — С. 44–57.
3. Киреев В.А. Курс физической химии / В.А. Киреев. — М. : Химия, 1975. — С. 187–199.

4. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. — М. : Химия, 1989. — С. 21–39 ; С. 50–52 ; С. 78–92.

5. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. — М. : Химия, 1976. — С. 114–120 ; С. 124 ; С. 126–136 ; С. 153–168.

6. Красовский И.В. Физическая и коллоидная химия / И.В. Красовский, Е.И. Вайль, В.Д. Безуглый. — Киев : Вища шк., 1983. — С. 176–181.

7. Мчедлов-Петросян М.О. Колоїдна хімія / М.О. Мчедлов-Петросян, В.І. Лебідь, О.М. Глазкова, О.В. Лебідь ; за ред. М.О. Мчедлова-Петросяна. — Х. : ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2010. — 500 с.

1. Поверхневі явища та їх значення для фармації

Поверхневі явища — це сукупність явищ, що спостерігаються на межах поділу фаз. До них належать поверхневий натяг, адсорбція, змочування, адгезія та ін.

Усі поверхневі явища обумовлені силами міжмолекулярної взаємодії. Це пов'язано з тим, що стан і властивості молекул, розташованих поблизу геометричної поверхні поділу фаз, відрізняються від їх властивостей в об'ємі фази.

Виходячи з того, що сили міжмолекулярної взаємодії дуже малі, може створитися помилкове уявлення, що ними можна нехтувати. Розглянемо такий приклад. Кубик з ребром в 1 см має площу 6 см². Якщо його роздібнити на кубики з ребром 10⁻⁷ см, то площа поверхні складе 6 · 10³ м². Тоді стає зрозумілим, що силами міжмолекулярної взаємодії на такій площі вже не можна нехтувати.

Оскільки речовини з високорозвинutoю поверхнею дуже поширені в природі і техніці, вивчення поверхневих явищ має великий теоретичний і практичний інтерес.

Провівши аналогію між роздробленим кубиком і організмом людини, що складається з більйонів клітин, ентузіасти можуть підрахувати, що площа поверхні міжклітинного простору має астрономічну величину, отже поверхневі явища відіграють

величезну роль у процесах обміну речовин, у фармакодинаміці та фармакокінетиці лікарських речовин. З цього випливає важливість теми, що вивчається, для біологів, медиків, фармацевтів-дослідників і фармацевтів-виробників.

Окрім цього, значна кількість лікарських форм, що використовуються в медичній практиці, є системами з високорозвинутою поверхнею. Для таких лікарських форм, як золі, суспензії, емульсії, мазі, пасти, лініменти вивчення поверхневих явищ необхідне для забезпечення стабільності та визначення їх термінів зберігання. Вивчення поверхневих властивостей лікарських препаратів дає можливість розробити раціональну технологію їх виготовлення, зберігання і застосування.

Декілька слів слід сказати про роль біодоступності. Поверхневі явища визначають біодоступність, а отже — терапевтичний ефект. Наприклад, для порошків і аерозолів дисперсність, значить і поверхневі явища, впливають на всмоктуваність, наявність побічних ефектів та ін. Багато дослідників зазначали, що біологічна доступність пігулок у низці лікарських речовин досить сильно варіює. Найбільш терапевтично нееквівалентними виявилися препарати тетрацикліну, окситетрацикліну, левоміцетину, дизоксину, фенілбутазону. Так, у 1968 році в США було вилучено у зв'язку з низькою біодоступністю 200 млн. капсул левоміцетину, терапевтична активність яких розрізнялася в два рази. Про важливість таких досліджень свідчить той факт, що до 60-х років XX сторіччя у фармації остаточно сформувався новий напрям — *біофармація*.

J. Warner дав їй таке визначення: «Це наука, що вивчає співвідношення між хімічними і фізичними властивостями діючої речовини і біоефектом, що спостерігається після її прийому у вигляді різних лікарських форм».

Як конкретний приклад використання поверхневих властивостей речовини в медицині можна відзначити препарат «Карболен» (активоване вугілля). Його адсорбуюча здатність використовується при захворюваннях шлунково-кишкового тракту, що супроводжуються підвищеною кислотністю, бродінням, метеоризмом, отруєнням.

Явище адсорбції використовується у хіміко-фармацевтичній промисловості для очищення води, субстанцій лікарських речовин тощо.

2. Поверхнева енергія і поверхневий натяг

Причину виникнення поверхневого натягу наочно демонструє схема дії міжмолекулярних сил усередині рідини і на її поверхні (рис. 1):

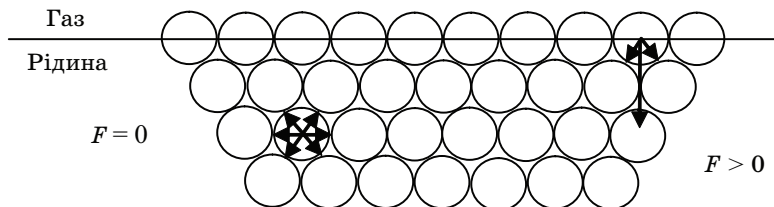


Рис. 1. Модель геометричної поверхні поділу рідина-газ

Молекула, що знаходиться в об'ємі рідини, взаємодіє з усіма оточуючими її молекулами, розташованими на відстані 10^{-7} см, що називається *радіусом сфери дії* міжмолекулярних сил. Унаслідок симетричності розташування частинок сили міжмолекулярної взаємодії усередині фази компенсуються, їх рівнодіюча F дорівнює нулю. Тому для переміщення молекул усередині рідини не потрібно здійснювати роботу проти міжмолекулярних сил.

Для молекул, що знаходяться поблизу поверхні поділу фаз, рівнодіюча міжмолекулярних сил не дорівнює нулю і стає тим більшою, чим ближче вони розташовані до цієї поверхні. Це викликано тим, що частина сфери дії молекулярних сил знаходиться в іншій фазі (наприклад, у повітрі чи газі). Інтенсивність міжмолекулярної взаємодії в газі менша, ніж у рідині (за рахунок більшої відстані між молекулами) і рівнодіюча цих сил спрямована всередину рідини.

Розташовані на поверхні рідини молекули утворюють шар, який називається *поверхневим шаром*. Він виконує роль пружної плівки, що прагне скоротити поверхню рідини до мінімуму. Унаслідок цієї взаємодії молекул поверхневого шару виникає *сила*, прикладена до контуру, що обмежує поверхню поділу фаз, яка спрямована до неї по дотичній і обумовлює скорочення поверхні. Така сила, що діє на одиницю довжини контуру поверхні, називається *поверхневим натягом* (σ).

Виходячи з вищевикладеного, можна зробити висновок, що для збільшення поверхні рідини потрібно виконати роботу. У оборотному ізотермічному процесі робота, необхідна для створення одиниці поверхні, дорівнює питомій вільній енергії поверхні. Взавши до уваги висновки з другого закону термодинаміки, величину енергії Гіббса можна розрахувати за формулою:

$$\Delta G = \sigma \Delta S \text{ або } \sigma = \frac{\Delta G}{\Delta S}, \quad (1)$$

якщо $\Delta S = 1 \text{ м}^2$, то $\sigma = \Delta G$ — питома енергія Гіббса.

Звідси одержуємо найбільш загальне і чітке за фізичним смислом визначення поверхневого натягу — *це максимальна ізотермічна робота утворення одиниці поверхні*. Одиниці вимірювання поверхневого натягу в СІ:

$$[\sigma] = \text{Дж} \cdot \text{м}^{-2} = (\text{Н} \cdot \text{м}) \cdot \text{м}^{-2} = \text{Н} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Оскільки поверхневий натяг вимірюється на межі поділу двох фаз, то його позначають $\sigma_{A/B}$, де А і В — фази, що межують. Якщо друге середовище — повітря, газ або пара, то воно зазвичай не позначається. Наприклад, поверхневий натяг бензолу, виміряний на межі з повітрям, записують $\sigma_{\text{C}_6\text{H}_6}^{20^\circ\text{C}} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$.

Поверхневий натяг різних рідин неоднаковий і залежить від температури, полярності молекул, здатності утворювати водневі зв'язки та ін. Чим сильніші міжмолекулярні зв'язки у цьому тілі, тим більший його поверхневий натяг на межі з газовою фазою. Звідси випливає, що поверхневий натяг є меншим у неполярних рідин, що мають слабкі міжмолекулярні зв'язки, і більшим — у полярних рідин. Тобто, величина поверхневого натягу може слугувати мірою інтенсивності сил взаємодії між молекулами речовини. Для підтвердження впливу зазначених факторів на поверхневий натяг, а також щоб підкреслити важливість явищ, що вивчаються, для існування життя на Землі, проаналізуємо дані таблиці 1.

Таблиця 1

**Поверхневий натяг (питома поверхнева енергія)
деяких речовин на межі з повітрям при 298 К**

Речовина	М, г · моль ⁻¹	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{Н} \cdot \text{м}^{-1}$
Вода (H_2O)	18	100	$71,95 \cdot 10^{-3}$
Етанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	46	78	$22,10 \cdot 10^{-3}$
Діетиловий ефір ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$)	74	35	$17,00 \cdot 10^{-3}$
Бензол (C_6H_6)	78	80	$28,20 \cdot 10^{-3}$

З таблиці видно, що зі збільшенням полярності молекул і здатності утворювати водневі зв'язки спостерігається виражена тенденція до підвищення поверхневого натягу, який перешкоджає випаровуванню молекул й істотно підвищує температуру кипіння рідин. Інакше вода як речовина з найменшою молекулярною масою мала б температуру кипіння нижче 35°C . Це призвело б до миттєвого випаровування морів, річок і океанів. Густина атмосфери збільшилась би настільки, що сонячні промені не змогли б проникнути до поверхні Землі, все живе загинуло і не змогло б зародитися знову.

Залежність поверхневого натягу від температури

З підвищенням температури поверхневий натяг зменшується, оскільки середня відстань між молекулами збільшується, а отже зменшуються сили міжмолекулярної взаємодії. Згідно з дослідженнями Д.І. Менделєєва при критичній температурі зникає межа поділу між рідиною та газом і поверхневий натяг стає рівним нулю. Слід нагадати, що критичною *температурою* $T_{\text{кр}}$ називається температура, вище якої речовина не може знаходитися в рідкому стані.

Залежність поверхневого натягу від температури наведена на рис. 2.

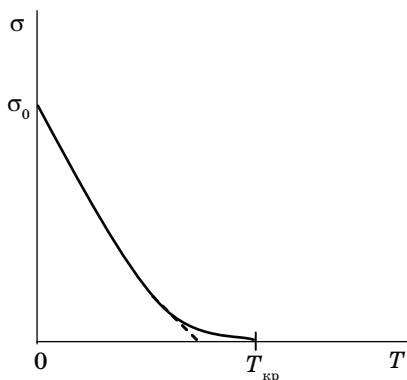


Рис. 2. Залежність поверхневого натягу σ від температури T

Для описання температурної залежності поверхневого натягу в широкому інтервалі температур Л. Етвеш запропонував емпіричне рівняння:

$$\sigma \nu_m^{2/3} = \text{const} (T_{\text{кр}} - \Delta - T), \quad (2)$$

де ν_m — мольний об'єм речовини,

T — температура досліджу,

Δ — поправка, яка дорівнює 6 К.

В одиницях СІ $\text{const} = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-2/3}$ для неполярних рідин, $\text{const} < 2,1 \cdot 10^{-7}$ для полярних рідин і $\text{const} > 2,1 \cdot 10^{-7}$ для рідин з великою молекулярною масою.

3. Поверхневий натяг розчинів.

Поняття про поверхнево-активні речовини.

Рівняння Шишковського

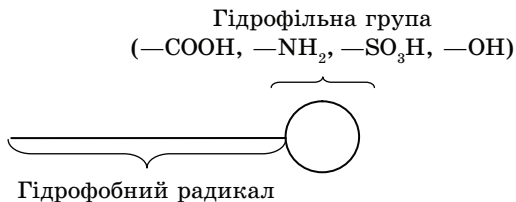
Розглянуті нами *уявлення про поверхневий натяг чистих розчинників* значно відрізняються від таких у розчинах. Це пояснюється перш за все тим, що склад поверхневого шару відрізняється від складу внутрішніх шарів розчину і визначається природою розчинника, розчиненої речовини та її концентрацією.

Всі речовини, що розчиняються, за їх впливом на поверхневий натяг розчинника σ_0 можна поділити на *поверхнево-активні (ПАР)* і *поверхнево-неактивні (ПНАР)*.

Поверхнево-активними називають речовини, здатні накопичуватися у поверхневому шарі, а відтак призводити до зниження поверхневого натягу розчинника. Прикладами ПАР для поверхні поділу водний розчин — повітря можуть бути такі органічні сполуки, як жирні кислоти, солі вищих жирних кислот (мила), сульфокислоти та їх солі, спирти, аміни та ін.

Характерною особливістю ПАР є *дифільність* молекули. Конкретизуємо останній термін. Дифільність — це наявність у одній молекулі полярної групи і неполярного вуглеводневого або ароматичного радикалів. Полярна група, що має значний дипольний момент, добре гідратується, обумовлюючи *спорідненість ПАР до води*. Гідрофобний радикал є причиною низької

розчинності ПАР у воді. Будову молекули ПАР ми надалі зображатимемо символом:



Кружечок відповідає полярній групі, а риска — неполярному радикалу.

Поверхнево-неактивними називають речовини, які підвищують поверхневий натяг розчинника. Якщо розчинником є вода, то до ПНАР відносять усі неорганічні електроліти: кислоти, луги, солі.

Особливості ПНАР:

- добра розчинність у воді;
- відсутність дифільності.

Існують також *індиферентні* речовини, які не впливають на поверхневий натяг води або іншого розчинника. Вони мають поверхневий натяг, близький до σ_0 розчинника, і рівномірно розподіляються між поверхневим шаром і об'ємом розчину. Прикладом таких речовин можуть бути сахароза та інші вуглеводи, які майже не змінюють поверхневий натяг води. Проте вуглеводи можуть виявляти поверхневу активність на межі водний розчин–тверда фаза або інша рідина.

При поступовому додаванні до чистого розчинника ПАР поверхневий натяг розчинника зменшується спочатку різко (практично прямо пропорційно концентрації $\sigma_0 - \sigma = Kc$), потім вплив концентрації ПАР стає все меншим і, нарешті, настає момент, коли збільшення концентрації ПАР практично не викликає подальшого зниження поверхневого натягу розчинника (рис. 3).

Для помірно концентрованих розчинів кількісна залежність поверхневого натягу σ від концентрації ПАР c виражається емпіричним рівнянням Б. Шишковського:

$$\sigma_0 - \sigma = a \ln(1 + bc), \quad (3)$$

де a — коефіцієнт, що характеризує конкретний гомологічний ряд (при 20°C $a \sim 0,2$), b — питома капілярна стала, яка залежить від природи розчиненої речовини.

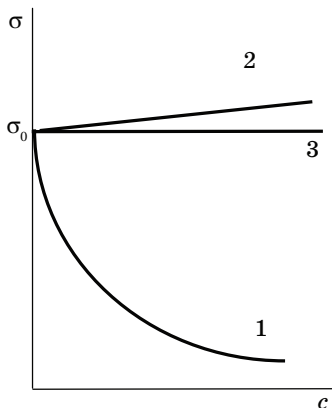


Рис. 3. Залежність поверхневого натягу від концентрації розчиненої речовини

Графічна залежність $\sigma = f(c)$ називається *ізотермою поверхневого натягу* (рис. 3). Для ПАР і ПНАР ізотерми $\sigma = f(c)$ наведені на рис. 3 (криві 1 і 2 відповідно). Для *індиферентних* речовин ізотерма має вигляд прямої, яка паралельна осі абсцис (рис. 3, крива 3).

Деякі аспекти фармацевтичного застосування ПАР

Поверхнево-активні речовини широко застосовуються як емульгатори, солюбілізатори і піноутворювачі при виготовленні рідких і м'яких лікарських форм (див. розділ «Фізикохімія дисперсних систем»).

Результати біофармацевтичних досліджень свідчать про те, що у багатьох випадках їх доцільно вводити і в тверді лікарські форми — пігулки, пілюлі та ін. Це пояснюється тим, що ПАР збільшують швидкість розчинення лікарських речовин, підвищують проникність через клітинні мембрани. Наприклад:

- *натрію лаурилсульфат (додецилсульфат)* підвищує резорбцію з пігулок аспірину, сульфадимізіну, хініну, збільшує всмоктування строфантину, фенолсульфофталеїну;
- *натрієві солі жовчних кислот* збільшують швидкість розчинення і всмоктування аспірину, саліциламід, новокаїнамід;
- *натрію диоктилсульфосукцинат* підсилює всмоктування тіобарбіталу.

Наведені приклади свідчать про те, що використання ПАР як допоміжних речовин є корисним прийомом. Разом із тим, кваліфікований технолог-дослідник має пам'ятати, що у багатьох випадках ПАР порушують гідрофільно-ліпофільний баланс (див. розділ «Фізикохімія дисперсних систем») або взаємодіють з лікарськими препаратами, знижуючи біологічну доступність останніх. Оскільки це стосується *високомолекулярних* ПАР, більш детальне ознайомлення з ними у розділі «Фізикохімія полімерів та їх розчинів».

4. Поверхнева активність.

Правило Дюкло–Траубе

У 1924 р. П.О. Ребіндер запропонував назвати похідну поверхневого натягу за концентрацією, взяту зі знаком «-», *поверхневою активністю*:

$$g = - \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0}. \quad (4)$$

Поверхнева активність є найбільш важливою адсорбційною характеристикою речовин, що визначає їх властивості та галузь застосування.

З рівняння (4) слідує, що чим сильніше зменшується поверхневий натяг зі збільшенням концентрації речовини, тим більшою є поверхнева активність цієї речовини.

Поверхнева активність може бути як позитивною, так і негативною величиною. Абсолютне значення та її знак залежать від природи як речовини, так і середовища (розчинника). Якщо зі збільшенням концентрації речовини поверхневий натяг на межі поділу фаз знижується, що спостерігається для ПАР, то $\frac{d\sigma}{dc} < 0$ і $g > 0$. Для ПНАР $\frac{d\sigma}{dc} > 0$ і $g < 0$.

При різних розрахунках часто виникає необхідність знати поверхневу активність, тому розглянемо способи її визначення графічними методами.

Метод дотичних

Якщо провести дотичну до ізо-терми поверхневого натягу в точці А, то тангенс кута нахилу цієї дотичної до осі абсцис буде дорівнювати похідній $\frac{d\sigma}{dc}$ (рис. 4). У такому випадку поверхнева активність g_1 дорівнює:

$$g_1 = - \frac{d\sigma}{dc} = -\operatorname{tg} \alpha_1.$$

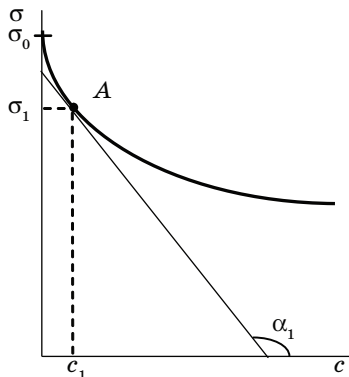


Рис. 4. Приклад розрахунку поверхневої активності за методом дотичних

Метод відрізків

Похідну $\frac{d\sigma}{dc}$ з деяким наближенням замінюють відношенням кінцевих, але малих величин. Тоді можна записати:

$$\frac{d\sigma}{dc} \approx \frac{\Delta\sigma}{\Delta c} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{c_2 - c_1}.$$

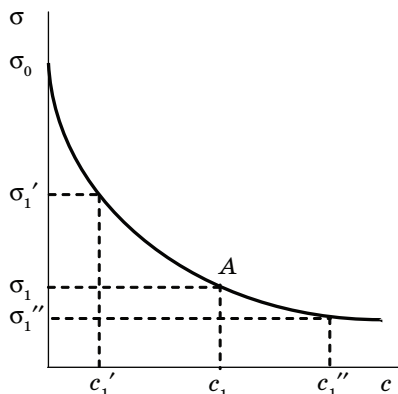


Рис. 5. Приклад розрахунку поверхневої активності за методом відрізків

Концентрацію c_1 вибирають як центр інтервалу $\Delta c_1 = c_1'' - c_1'$. Потім з графіка знаходять σ_1'' і σ_1' (рис. 5) і розраховують

$$\Delta\sigma_1 = \sigma_1' - \sigma_1'' \text{ і } \left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_1 \approx \frac{\Delta\sigma_1}{\Delta c_1}.$$

Так роблять для кожної концентрації. Слід зазначити, що метод відрізків менш точний, та на практиці зручніший, ніж метод дотичних.

Розглянемо далі досить цікаву і теоретично важливу закономірність, яку встановили Дюкло і Траубе для гомологічних рядів деяких ПАР.

Правило Дюкло–Траубе

Експериментально було встановлено, що *поверхнева активність жирних кислот, спиртів та інших сполук у водних розчинах рівної концентрації зростає в однакове число разів при збільшенні довжини вуглеводневого радикала на групу $-\text{CH}_2-$, що можна виразити формулою:*

$$\frac{\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{n+1}}{\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_n} = K, \quad (5)$$

де $K \sim 3,2 \div 3,5$.

На рис. 6 графічно проілюстровано правило Дюкло–Траубе на прикладі жирних кислот. Слід зауважити, що у такому вигляді це правило справедливе тільки для водних розчинів.

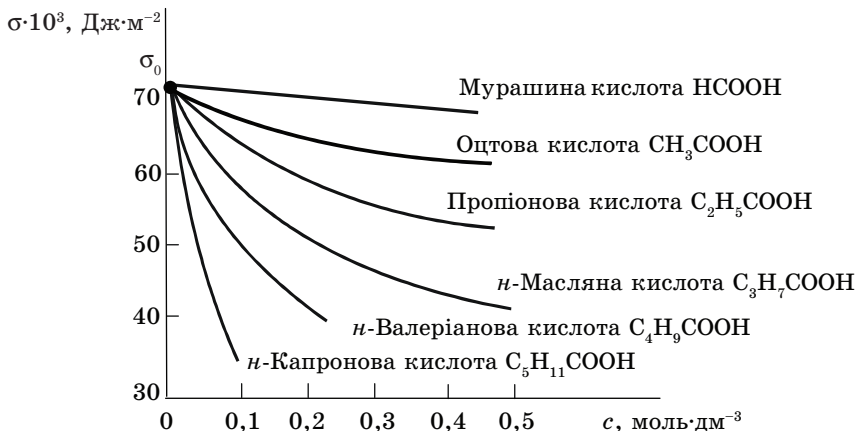


Рис. 6. Ізотерми поверхневого натягу водних розчинів насичених жирних кислот

5. Когезія та адгезія

Взаємодія молекул, атомів та іонів усередині однієї фази (гомогенної частини системи) називається *когезією* (зчепленням). Для рідин і багатьох твердих тіл когезійні сили є нічим іншим, як силами міжмолекулярної (ван-дер-ваальсової) взаємодії. Вона відрізняється від хімічної взаємодії відсутністю специфічності та насичуваності, невеликими енергіями, проявом на значних відстанях. Оскільки когезія відображає міжмолекулярну взаємодію усередині фази, її можуть характеризувати такі параметри, як енергія кристалічної ґратки, внутрішній тиск, температура кипіння та ін. Але кількісною характеристикою, що найчастіше використовується, стала запропонована Гаркінсом *робота когезії* W_c , яка визначається витратою енергії на оборотний ізотермічний розрив тіла по перерізу, що дорівнює одиниці площі (рис. 7, а, б). Унаслідок утворення в результаті розривання двох нових поверхонь, площа яких складає дві одиниці, робота когезії дорівнює подвоєному значенню поверхневого натягу на межі з газом:

$$W_c = 2\sigma. \quad (6)$$

W_c називають ще *когезійною міцністю*, або міцністю на розрив (оборотний). Наприклад, для води при 298 К

$$W_c = 2 \cdot 71,95 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2} = 143,9 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2},$$

а для бензолу

$$W_c = 2 \cdot 28,18 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2} = 56,36 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}.$$

Ця робота витрачається на подолання сил зчеплення між однорідними молекулами води (бензолу) (рис. 7, а, б) або іншої речовини.

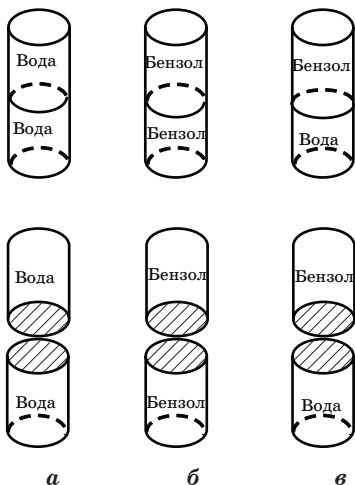


Рис. 7. Схеми, які ілюструють когезію (а і б) та адгезію (в)

Розглянемо інший випадок: на стовп води нашаровується стовп бензолу (рис. 7, в). Якщо розділити його по поверхні поділу вода–бензол, то утворюються дві нові поверхні: вода–повітря і бензол–повітря. Витрачена на цей процес енергія дорівнює сумі поверхневих натягів на відповідних межах поділу. Одночасно зникне поверхня поділу вода–бензол, тобто вивільниться енергія, що дорівнює поверхневому натягу на межі вода–бензол. Робота, витрачена на подолання сил зчеплення між молекулами двох взаємно нерозчинних рідин на одиниці площі, називається *роботою адгезії*:

$$W_a = \sigma_{1,2} + \sigma_{3,2} - \sigma_{1,3}, \quad (7)$$

де $\sigma_{1,2}$ — поверхневий натяг на межі вода–повітря, $\sigma_{3,2}$ — поверхневий натяг на межі бензол–повітря, $\sigma_{1,3}$ — поверхневий натяг на межі вода–бензол.

Вираз (7) називається *рівнянням Дюп्रे*.

Як приклад розрахуємо роботу адгезії при 298 К для наведеного випадку:

$$W_a = (71,95 + 28,18 - 35,00) \cdot 10^{-3} = 65,13 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}.$$

Адгезія може також спостерігатися між рідиною і твердим тілом або між двома твердими тілами.

Гаркінс запропонував використовувати роботу когезії і роботу адгезії як критерії *явища розтікання*. Припустимо, що на деяку поверхню (тверду або рідку), наприклад на воду, нанесли краплю рідини. Якщо сили притягання між однойменними молекулами рідини більші за сили притягання між різнойменними молекулами рідини і води, то рідина збереже форму краплі і розтікання не відбудеться. Навпаки, якщо когезія рідини буде менше адгезії по відношенню до води, відбудеться її розтікання по поверхні води. Звідси випливає, що критерієм розтікання може служити різниця $f = W_a - W_c$, яку Гаркінс назвав *коефіцієнтом розтікання*. Він є зміною (зі зворотним знаком) вільної поверхневої енергії одиниці поверхні, що відбувається при розтіканні рідини. Якщо $f > 0$, то рідина розтікатиметься по поверхні, оскільки цей процес супроводжується спадом вільної поверхневої енергії і відбувається мимоволі. Так, наприклад, робота когезії W_c для бензолу складає $56,36 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$, а робота адгезії для системи вода–бензол дорівнює $65,13 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$, отже,

$$f = (65,13 - 56,36) \cdot 10^{-3} = 8,77 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2} > 0,$$

тобто нанесена на водну поверхню крапля бензолу розтікатиметься. У табл. 2 наведено ще декілька прикладів, які пояснюють сказане.

Таблиця 2

Коефіцієнти розтікання для деяких систем

Система	$W_c \cdot 10^3$, Дж · м ⁻²	$W_a \cdot 10^3$, Дж · м ⁻²	$f = (W_a - W_c) \cdot 10^3$, Дж · м ⁻²
Сірковуглець–сірковуглець Сірковуглець–вода	62,8	55,8	-7,00, тобто сірковуглець не розтікається по воді
Октанол–октанол Октанол–вода	55,1	91,8	+36,7, тобто октанол розтікається по воді

6. Змочування

До поверхневих явищ відносять і *явище змочування*, що також визначається інтенсивністю взаємодії між молекулами різних речовин.

Розглянемо поведінку краплі рідини, нанесеної на тверду поверхню (рис. 8). Якщо молекули рідини взаємодіють з молекулами твердого тіла сильніше, ніж між собою, то рідина розтікатиметься по поверхні або, як кажуть, змочуватиме її. Розтікання відбуватиметься, доки рідина не вкриє всю поверхню твердого тіла, або доки шар рідини не стане мономолекулярним. Такий випадок називається *повним змочуванням*. Він спостерігається при нанесенні краплі води на поверхню чистого скла. Якщо ж молекули рідини взаємодіють одна з одною значно сильніше, ніж з молекулами твердого тіла, розтікання не відбудеться. Рідина збереться на поверхні в краплю, яка, коли б не діяла сила земного тяжіння, мала б сферичну форму. Цей випадок називається *незмочуванням*. Наприклад, маленька крапля ртуті, нанесена на скляну поверхню. Між цими двома граничними випадками залежно від співвідношення інтенсивності міжмолекулярних сил спостерігаються перехідні випадки *неповного змочування* (рис. 8).

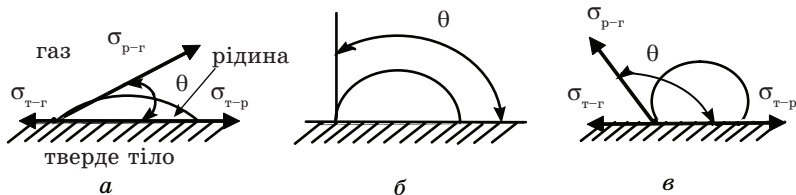


Рис. 8. Різні випадки неповного змочування:

а) $\theta < 90^\circ$; б) $\theta = 90^\circ$; в) $\theta > 90^\circ$

Мірою змочування є *крайовий кут* (кут змочування) θ , який є кутом між твердою поверхнею і дотичною в точці зіткнення трьох фаз. Слід зазначити, що крайовий кут, який утворюється краплею на поверхні твердого тіла, завжди *вимірюють з боку рідини*. Розглянемо три випадки.

Очевидно, що при $\theta < 90^\circ$ спостерігається змочування, а при $\theta > 90^\circ$ — незмочування.

Здатність рідини змочувати тверду поверхню можна також характеризувати за допомогою $\cos \theta$, який позначається β і називається *змочуванням*. $\cos \theta$ пов'язаний з поверхневим натягом на межах поділу трьох фаз рівнянням Юнга:

$$\beta = \cos \theta = \frac{\sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{т-р}}}{\sigma_{\text{р-г}}}, \quad (8)$$

де $\sigma_{\text{р-г}}$ — поверхневий натяг на межі рідина–газ (повітря), $\sigma_{\text{т-г}}$ — поверхневий натяг на межі тверде тіло–газ (повітря), $\sigma_{\text{т-р}}$ — поверхневий натяг на межі тверде тіло–рідина.

Оскільки при змочуванні зменшується поверхнева енергія, воно завжди супроводжується виділенням теплоти, яку називають *теплотою змочування*. При неможливості експериментально визначити крайовий кут, наприклад, при змочуванні рідиною порошків, теплота змочування може бути характеристикою здатності рідини змочувати поверхню твердого тіла.

Явище змочування можна спостерігати і тоді, коли замість повітря взята інша рідина, що не змішується з першою і має меншу густину. Якщо кожна з цих рідин прагне змочити поверхню, то, очевидно, між ними відбуватиметься конкуренція. Про рідину, що краще змочує поверхню, говорять, що вона виявляє *вибіркове змочування* по відношенню до даної поверхні.

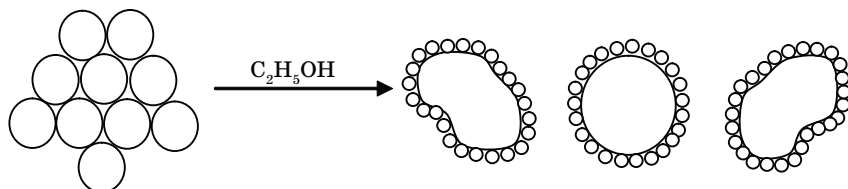
Вибіркове змочування було детально досліджене академіком П.О. Ребіндером. Якщо поверхня твердого тіла контактує з водою і будь-яким неполярним вуглеводнем і крайовий кут, що утворюється з боку води, менший за 90° , тобто $\cos \theta > 0$, то таку поверхню називають *гідрофільною*. До речовин з гідрофільними поверхнями відносять кварц, скло, силікати, карбонати, оксиди і гідроксиди, з органічних речовин — целюлозу.

Якщо ж тверде тіло краще змочується неполярним вуглеводнем, тобто для води $\theta > 90^\circ$, а $\cos \theta < 0$, то поверхню називають *гідрофобною*, або *олеофільною*. До речовин з гідрофобними поверхнями належать всі вуглеводні та органічні сполуки з великими вуглеводневими радикалами, а також сульфіди важких металів, тальк, сірка, графіт.

При крайовому куті, що дорівнює 90° , очевидно, спостерігається проміжний випадок: вибіркове змочування буде відсутнє.

Вивчення явища змочування та управління ним складає наукову основу багатьох технологічних процесів. Наприклад, при вивченні курсу аптечної технології ліків ви дізнаєтеся, що під час розробки нових мазей необхідно враховувати не тільки фізико-хімічні властивості маzewої основи і введеної в неї лікарської речовини, але і стан раневої поверхні. При правильному урахуванні згаданих чинників можна в декілька разів підсилити лікувальний ефект за рахунок поглинання маzewою основою гнійного раневого ексудату, перешкоджаючого загоєнню і підвищенню доступності до пошкодженої поверхні лікарської речовини. У цьому плані явище змочування відіграє велику роль.

У процесі вивчення технології приготування порошків ви дізнаєтеся, що для подрібнення лікарських речовин, схильних до агрегації (злипання частинок), до них додають невелику кількість легколетких розчинників (наприклад спирт).



Агрегат

Ефект розклинювання, що спостерігається, є не що інше, як змочування поверхні утворених частинок, яке перешкоджає їх агрегації.

Лекція № 2

ОСНОВНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ АДСОРБЦІЇ. ТЕОРІЇ АДСОРБЦІЇ

П л а н л е к ц і ї

1. Адсорбція як поверхнєве явище. Основні поняття і визначення.
2. Фундаментальне термодинамічне рівняння адсорбції Гіббса.
3. Емпіричне рівняння адсорбції Фрейндліха.
4. Основні положення теорії мономолекулярної адсорбції Ленгмюра. Рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра, його виведення та аналіз.
5. Структура поверхневого шару за Ленгмюром. Визначення довжини і площі молекули адсорбату.
6. Основи теорій полімоллекулярної адсорбції.
7. Капілярна конденсація.

Л і т е р а т у р а

Основна:

1. Фізична і колоїдна хімія : підруч. для фармац. вузів / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : Прапор : Вид-во УкрФА, 1999. — С. 228–254.
2. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. — М. : Высш. шк., 1990. — С. 325–338.

Додаткова:

1. Фармацевтична енциклопедія. — 2-ге вид., перероб. і допов. — К. : Моріон, 2010. — 1632 с.

2. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг. — Л. : Химия, 1984. — С. 72–89.

3. Киреев В.А. Курс физической химии / В.А. Киреев. — М. : Химия, 1975. — С. 358–364.

4. Фізична та колоїдна хімія. Збірник задач : навч. посіб. для студ. вищ. фармац. закл. освіти / В.І. Кабачний, Л.К. Осипенко, Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : Вид-во НФаУ : Золоті сторінки, 2001. — С. 124–135.

5. Красовский И.В. Физическая и коллоидная химия / И.В. Красовский, Е.И. Вайль, В.Д. Безуглый. — Киев : Вища шк., 1983. — С. 181–193.

6. Основы колоїдної хімії: фізико-хімія поверхневих явищ і дисперсних систем : підручник / М.О. Мchedlov-Петросян, В.І. Лебідь, О.М. Глазкова та ін. ; за ред. М.О. Мchedlova-Петросяна. — Х. : ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2004. — 300 с.

1. Адсорбція як поверхневе явище.

Основні поняття і визначення

Одним із найбільш поширених явищ природи є здатність твердих і рідких поверхонь і тіл поглинати гази або рідини. Відомо, що ще в середні віки алхіміки використовували адсорбційну здатність глини, деревного і тваринного вугілля для очищення винного спирту і пошуків філософського каменя.

У XVIII столітті К. Шеєле і Ф. Фонтана звернули увагу на те, що вугілля може поглинати гази. Російський академік Т.Е. Ловіц за допомогою вугілля очищав розчини від фарбників, а спирт — від сивушних масел. У 1814 році французом Сессюром було помічено, що пористі тіла здатні поглинати гази і при цьому виділяється тепло. Дж. Гіббсом були виконані роботи щодо термодинаміки поверхневих явищ і виведене фундаментальне рівняння адсорбції.

До кінця XIX століття було накопичено великий експериментальний матеріал стосовно вивчення поверхневих явищ, узагальнення якого згодом дозволило Г. Фрейндліху (1926) запропонувати емпіричне рівняння адсорбції, Дюкло і Траубе сформулювати своє правило. У 1914 році російським ученим Л.Г. Гурвічем були сформульовані основні положення щодо механізму

адсорбції. Наприкінці XIX — першій половині XX століть Ленгмюром, Брунауером, Полянi, а також нашими співвітчизниками Зелiнським, Цветом, Дубiнiним, Шиловим, Ребiндером та iн. було проведене детальне вивчення поверхневих явищ i розробленi основнi теоретичнi положення адсорбції.

Адсорбція — процес самочинної зміни концентрації компоненту в поверхневому шарі порівняно з об'ємом фази. Одиниці вимірювання в СІ — моль · м⁻² або моль · кг⁻¹.

Адсорбент — речовина, на поверхні якої відбувається адсорбція.

Адсорбтив (адсорбат) — речовина, яка поглинається адсорбентом.

Десорбція — процес, зворотний адсорбції.

Класифікація адсорбційних явищ

1. *За природою адсорбційних сил* — фізична i хімічна (хемосорбція).

При *фізичній адсорбції* взаємодія адсорбенту та адсорбату здійснюється за рахунок сил ван-дер-ваальса i водневих зв'язків.

У разі *хемосорбції* адсорбційні сили мають хімічну природу, тобто відбувається хімічна взаємодія між адсорбатом i адсорбентом. Наприклад, поглинання газоподібного діоксиду вуглецю баритовою водою веде до осадження BaCO₃:



Таблиця

Основні ознаки хімічної i фізичної адсорбції

Фізична адсорбція	Хімічна адсорбція
Підвищення температури призводить до зменшення фізичної адсорбції (за рахунок посилення теплового руху)	Підвищення температури сприяє хімічній адсорбції (оскільки хімічні процеси вимагають значної енергії активації)
Фізична адсорбція <i>малоспецифічна</i> i <i>оборотна</i>	Хімічна адсорбція зазвичай <i>необоротна</i> i <i>специфічна</i> , тобто з адсорбентом можуть взаємодіяти тільки певні адсорбтиви
Енергія взаємодії 10–40 кДж · м ⁻¹	Енергія взаємодії 40–400 кДж · м ⁻¹

Одразу слід зазначити, що провести чітку межу між обома видами адсорбції дуже складно. Нерідко фізична адсорбція передує хімічній, тобто речовина, адсорбована під дією фізичних сил, потім може хімічно взаємодіяти з адсорбентом. Прикладом цього може бути адсорбція O_2 на вугіллі. При температурах $-150 \div -200$ °C кисень адсорбується оборотно завдяки фізичній взаємодії, теплота адсорбції становить $-15,5$ кДж $\cdot$ м⁻¹. При кімнатній температурі частина кисню адсорбується вже необоротно, а теплота адсорбції, що становить близько -290 кДж $\cdot$ м⁻¹, вказує на перебіг хімічної реакції. Під час нагрівання цієї системи спостерігається десорбція CO і CO₂, які є продуктами хімічної взаємодії адсорбату і адсорбенту.

2. *За природою адсорбованих частинок* — молекулярна, іонна та атомарна адсорбція.

3. *За співвідношенням концентрації адсорбтиву у поверхневому шарі і в об'ємі фази* — позитивна і негативна адсорбція.

Якщо концентрація даної речовини на межі поділу фаз більша, ніж в об'ємі, то адсорбцію називають *позитивною*. Наприклад, позитивна адсорбція характерна для ПАР.

Якщо ж концентрація речовини на межі поділу фаз менша, ніж в об'ємі, то адсорбція буде *негативною*. Зрозуміло, що цей тип адсорбції спостерігається для ПНАР.

Далі за текстом для простоти терміном «адсорбція» ми називатимемо додатню адсорбцію за винятком спеціальних випадків.

Методи експериментального вимірювання адсорбції

На межах рідина–газ, рідина–рідина адсорбцію визначають *користуючись ізотермою поверхневого натягу і рівняннями Гіббса і Ленгмюра* (буде розглянуто далі).

Кількість речовини, що адсорбувалася на поверхні твердого адсорбенту, можна визначити ваговим і об'ємним методами.

Суть *вагового методу* полягає в тому, що зважують адсорбент до і після адсорбції і за збільшенням маси адсорбенту розраховують кількість адсорбованої речовини.

Об'ємний метод полягає в тому, що концентрацію речовини в розчині до і після адсорбції встановлюють аналітичним (титруванням) або фізико-хімічним (наприклад спектрофотометричним) методом.

Фактори, що впливають на величину адсорбції

На величину адсорбції можуть впливати різні фактори: природа середовища, властивості адсорбенту і адсорбтиву, температура тощо. Оскільки величина адсорбції залежить від хімічної природи розчиненої речовини, розчинника і адсорбенту, а також від його структури, то одержати будь-які кількісні закономірності важко. Проте останнім часом були зроблені якісні висновки щодо впливу різних факторів на величину адсорбції. Розглянемо деякі з них.

а) Вплив природи середовища або природи розчинника

Оскільки під час адсорбції з розчину молекули адсорбату і розчинника є конкурентами, то, очевидно, чим гірше адсорбується розчинник на адсорбенті, тим краще відбуватиметься адсорбція розчиненої речовини на поверхні твердого тіла.

У першому наближенні, виходячи з термодинамічних міркувань, можна вважати, що *чим вищий поверхневий натяг розчинника, тим менше його молекули здатні до адсорбції* на твердому тілі, і тим краще на ньому адсорбуватиметься розчинена речовина. Саме тому адсорбція на твердому тілі зазвичай добре йде з водних розчинів і набагато гірше з розчинів вуглеводів, спиртів та інших рідин з порівняно малими значеннями поверхневого натягу.

Іншим критерієм здатності розчинника як сприятливого середовища для адсорбції є *теплота змочування*. Чим більше теплоти виділяється при змочуванні, тим інтенсивнішою є взаємодія розчинника з адсорбентом, а тому краща адсорбція розчинника і, як наслідок, гірше буде адсорбуватися розчинена речовина.

На величину адсорбції впливає також *розчинність адсорбтиву* в розчиннику. Чим краще середовище розчиняє речовину, тим менша його адсорбція.

б) Вплив властивостей розчиненої речовини

Про вплив хімічної природи адсорбтиву на його здатність адсорбуватися на твердому тілі важко зробити будь-які узагальнення, оскільки здатність до адсорбції в цьому випадку значно залежить від природи адсорбенту і середовища, які можуть бути і полярними, і неполярними речовинами. Найважливішим

правилом у цьому відношенні є відоме *правило зрівнювання полярності*, сформульоване П.О. Ребіндером.

Згідно з цим правилом речовина С може адсорбуватися на поверхні поділу фаз А і В, якщо вона в результаті своєї присутності в поверхневому шарі зрівнюватиме різницю полярностей цих фаз. Інакше кажучи, адсорбція відбуватиметься, якщо полярність речовини С, що характеризується, наприклад, діелектричною проникністю, знаходитиметься між полярністю речовин А і В, тобто, якщо буде виконуватися загальна умова:

$$\epsilon_A > \epsilon_C > \epsilon_B \text{ або } \epsilon_A < \epsilon_C < \epsilon_B.$$

П.О. Ребіндер наводить такий приклад, що ілюструє правило зрівнювання полярності:

– на межі вода ($\epsilon = 81$)–толуол ($\epsilon = 2,4$), *анілін* ($\epsilon = 7,3$) є поверхнево-активною речовиною.

– на межі толуол ($\epsilon = 2,4$)–повітря ($\epsilon = 1$) *анілін* дещо підвищує поверхневий натяг і таким чином поверхнево-активною речовиною є вже *толуол*, розчинний в *аніліні*.

Те саме правило Ребіндера зумовлює орієнтацію *дифільних молекул* поверхнево-активної речовини на межі поділу адсорбент–середовище: своєю полярною частиною молекули будуть обернені до полярної фази, а неполярною частиною — до неполярної. Повітря, якщо воно є однією з фаз, можна вважати неполярною фазою.

в) Вплив природи адсорбенту

На адсорбцію з розчинів сильно впливає природа і пористість адсорбенту. Як правило, неполярні адсорбенти краще адсорбують неполярні речовини, а полярні адсорбенти — полярні речовини.

Отже, для адсорбції речовин з води краще користуватися *гідрофобними адсорбентами* (вугілля, тальк), а з неполярних — *гідрофільними адсорбентами* (бентонітова глина, силікагель).

Щодо впливу на адсорбцію розміру пор адсорбенту, то він пов'язаний з розмірами молекул речовини — адсорбату. Великі молекули не можуть потрапити у вузькі пори адсорбенту, і адсорбція зменшується або, у крайньому разі, надзвичайно сильно сповільнюється.

г) Фактор часу

Фізична адсорбція речовини з розчину повільніша за адсорбцію газів, оскільки в першому випадку зменшення концентрації речовини в граничному шарі може відбуватися лише шляхом дифузії.

Швидкість хемосорбції за інших рівних умов менша, ніж швидкість фізичної адсорбції, оскільки процес хімічної взаємодії вимагає певного часу, а продукти реакції, що виділяються, ускладнюють доступ речовини до поверхні сорбенту.

Окрім цього, фактор часу тісно пов'язаний з факторами *a-v*, викладеними вище.

д) Фактор температури

Як уже зазначалося, при підвищенні температури хімічна адсорбція зростає (оскільки для хімічних процесів необхідна значна енергія активації), а фізична — зменшується (за рахунок посилення броунівського руху, що сприяє процесу десорбції).

2. Фундаментальне термодинамічне рівняння адсорбції Гіббса

У 1876 році Гіббс, виходячи із законів термодинаміки, вивів рівняння для розрахунку адсорбції даного компонента (неелектроліту) Γ з розбавлених розчинів:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}. \quad (1)$$

Для концентрованих розчинів у рівнянні (1) необхідно концентрацію (c) замінити активністю (a):

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{da}. \quad (2)$$

З рівняння Гіббса випливає, що для речовин, які збільшують поверхневий натяг σ_0 з ростом концентрації (для ПНАР, то $\frac{d\sigma}{dc} > 0$) $\Gamma < 0$, тобто адсорбція від'ємна. Навпаки, якщо поверхневий натяг зменшується з концентрацією (для ПАР), тобто поверхнева активність $\frac{d\sigma}{dc} < 0$, то адсорбція буде додатною, $\Gamma > 0$.

Експериментально перевірити рівняння Гіббса складно, оскільки важко визначити концентрацію речовини

в поверхневому шарі на межі поділу фаз. Проте окремі вчені (Фрумкін, Мак-Бен та ін.) здійснили досить точну перевірку рівняння Гіббса і довели, що воно добре описує експериментальні результати.

Користуючись рівнянням Гіббса, за ізотермою поверхневого натягу $\sigma = f(c)$ для ПАР легко побудувати відповідну ізотерму адсорбції $\Gamma = f(c)$. Для цього за допомогою ізотерми в координатах $\sigma = f(c)$ (рис. 1, крива 1), знаходять поверхневу активність методом дотичних або методом відрізків (див. попередню лекцію):

$$g = -\frac{d\sigma}{dc} \cong \frac{d\sigma}{\Delta c}.$$

Потім підставляють значення g у рівняння Гіббса, визначають ряд значень адсорбції Γ для відповідних концентрацій, за якими будують ізотерму адсорбції $\Gamma = f(c)$ (рис. 1, крива 2).

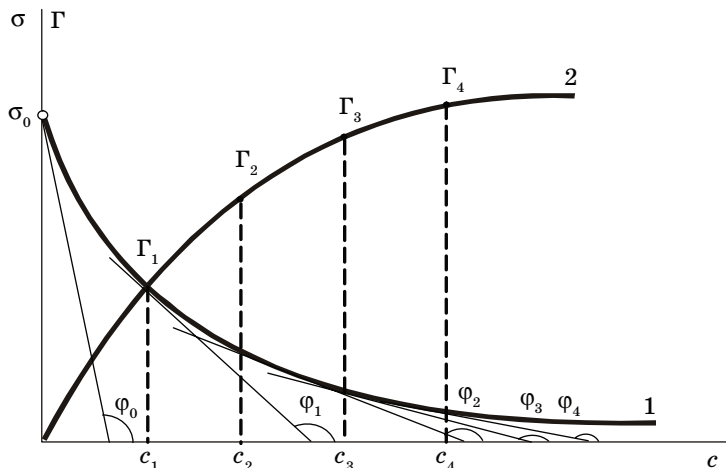


Рис. 1. Схема графічного розрахунку ізотерми адсорбції $\Gamma = f(c)$ з відомої залежності $\sigma = f(c)$

Далі розглянемо емпіричне рівняння, яке використовують для розрахунку адсорбції на межах поділу тверде тіло–газ і тверде тіло–рідина в діапазоні помірних концентрацій.

3. Емпіричне рівняння адсорбції Фрейндліха

Історія хімії знає немало курйозів. Так, ще у 1888 році голландським хіміком І.М. Ван-Бемеленом було запропоноване емпіричне рівняння адсорбції. Проте доля забажала, щоб через 30 років цьому рівнянню було присвоєне ім'я німецького фізикохіміка Макса Герберта Фрейндліха, який у 1920-ті роки лише підтвердив його справедливості і тим самим дав йому друге життя. Воно має загальний вигляд:

$$x(\Gamma) = Kc^{\frac{1}{n}}, \quad (3)$$

де x — кількість адсорбованої речовини з розчину або газової фази, віднесена до одиниці маси адсорбенту, K і n — коефіцієнти.

Стала K залежить від природи адсорбованої речовини та адсорбенту і коливається від десятих часток до декількох одиниць. Стала n більша за одиницю і залежить від температури.

Значення адсорбції, розраховані за допомогою рівняння Фрейндліха, співпадають з експериментальними даними лише в інтервалі помірних концентрацій. У розбавлених розчинах і в інтервалі відносно великих концентрацій, які відповідають граничній адсорбції, це рівняння не виконується.

Для практичного використання рівняння Фрейндліха з метою розрахунку адсорбції необхідно заздалегідь знайти числові значення констант K і n . Це зручно зробити графічним способом. Рівняння Фрейндліха представляють у логарифмічній формі:

$$\lg x = \lg K + \frac{1}{n} \lg c. \quad (4)$$

Ізотерма адсорбції, побудована в логарифмічних координатах, має вигляд прямої (рис. 2).

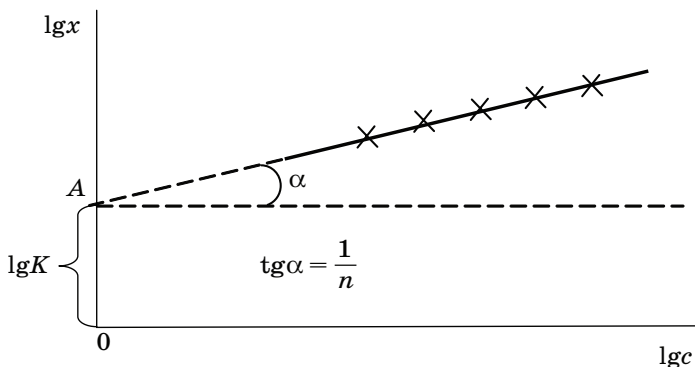


Рис. 2. Графічне визначення коефіцієнтів K і n рівняння Фрейндліха

Відрізок AO , що відтинається прямою на осі ординат, дорівнює $\lg K$ і тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис ($\operatorname{tg} \alpha$), дорівнює коефіцієнту $\frac{1}{n}$ (рис. 2). Знаючи $\lg K$ і $\frac{1}{n}$, легко визначити K і n .

Далі ми ознайомимося з основними положеннями теорій адсорбції, знання яких дасть можливість згодом осмислено удосконалювати технологію виготовлення ліків і розробляти сучасні оригінальні конкурентоспроможні препарати.

4. Основні положення теорії мономолекулярної адсорбції Ленгмюра. Рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра, його виведення та аналіз

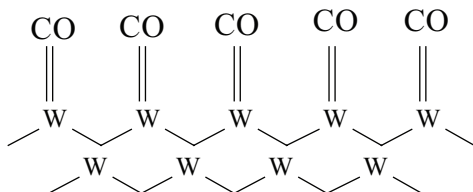
До початку XX століття було накопичено досить великий експериментальний матеріал, на базі якого у 1915 році американський вчений І. Ленгмюр розробив першу теорію *мономолекулярної адсорбції* і експериментально її підтвердив.

Основні положення теорії Ленгмюра

1. Адсорбція відбувається на активних адсорбційних центрах і є мономолекулярною.
2. Адсорбовані молекули не взаємодіють одна з одною.
3. Адсорбційна рівновага має динамічний характер.

Під активними центрами І. Ленгмюр мав на увазі атоми або молекули твердого тіла, які розташовані в поверхневому шарі,

внаслідок чого їх валентності використані не повністю (на відміну від частинок, що знаходяться в об'ємі тіла). При цьому кожний *активний центр* адсорбує (утримує) вільними валентностями лише *одну молекулу чи атом* адсорбованої речовини, оскільки радіус дії валентних сил не перевищує діаметр молекули. Природно, що у такому разі поверхня адсорбенту вкривається лише одним шаром молекул або атомів. Принцип адсорбції на активних центрах наочно демонструє схема адсорбції оксиду вуглецю на поверхні вольфраму:



Виходячи з вищевикладених положень, Ленгмюр вивів рівняння ізотерми адсорбції. Розглянемо найбільш просте виведення рівняння Ленгмюра, яке базується на *молекулярно-кінетичних* уявленнях про адсорбційно-десорбційну рівновагу, що є одним з проявів загального закону діалектики — єдності та боротьби протилежностей.

Припустимо, що з 1 м^2 поверхневого шару в даний момент часу $\theta \text{ м}^2$ буде зайняте адсорбованими молекулами. Тоді вільна площа складе $(1 - \theta) \text{ м}^2$. Швидкість переходу молекул, що адсорбуються, з розчину в поверхневий шар буде прямо пропорційна концентрації розчину c і вільній поверхні $(1 - \theta)$. Тому $v_{\text{адс}} = k_{\text{адс}} c(1 - \theta)$ — це швидкість адсорбції. Адсорбовані молекули, здійснюючи коливальні рухи, можуть відриватися від поверхні і переходити в розчин. Цей процес називається *десорбією*. Швидкість десорбції ($v_{\text{дес}}$) прямо пропорційна величині зайнятої поверхні: $v_{\text{дес}} = k_{\text{дес}} \theta$.

Якщо розглядати явище адсорбції в часі, то спочатку швидкість прямого процесу адсорбції більша за швидкість зворотного — десорбції ($v_{\text{адс}} > v_{\text{дес}}$). Проте у міру того, як частка зайнятої поверхні збільшується, різниця між $v_{\text{адс}}$ і $v_{\text{дес}}$ зменшується. Це відбувається до моменту встановлення динамічної адсорбційної рівноваги, яка характеризується рівністю швидкостей

адсорбції та десорбції $v_{\text{адс}} = v_{\text{дес}}$. Тоді одержуємо $k_{\text{адс}} c(1 - \theta) = k_{\text{дес}} \theta$. Розкриваємо дужки і розв'язуємо рівняння відносно θ :

$$-\theta k_{\text{адс}} c + k_{\text{адс}} c = k_{\text{дес}} \theta, \quad k_{\text{дес}} c = \theta(k_{\text{дес}} + k_{\text{адс}} c), \quad \theta = \frac{k_{\text{адс}} c}{k_{\text{дес}} + k_{\text{адс}} c}.$$

Розділимо чисельник і знаменник цього дробу на $k_{\text{дес}}$ і введемо позначення

$$K = \frac{k_{\text{адс}}}{k_{\text{дес}}}.$$

Тоді

$$\theta = \frac{Kc}{1 + Kc}.$$

Оскільки повністю зайнята молекулами речовини поверхня відповідає *граничній адсорбції* Γ_{∞} , то можна записати, що $\theta = \Gamma/\Gamma_{\infty}$.

Підставимо вираз для ступеня заповнення моношару θ в рівняння та одержимо:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc}. \quad (5)$$

Вираз (5) називається *рівнянням ізотерми мономолекулярної адсорбції Ленгмюра*. Для випадку адсорбції з газової фази у рівнянні (5) замість концентрації використовуємо тиск пари адсорбату:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{Kp}{1 + Kp}. \quad (6)$$

Константа K у рівнянні Ленгмюра має певний фізичний смисл, який можна встановити шляхом простих перетворень рівняння (5).

Приводимо до спільного знаменника і переносимо праворуч усі члени рівняння (5), що містять K :

$$\Gamma + \Gamma Kc = \Gamma_{\infty} Kc \quad \Gamma = Kc (\Gamma_{\infty} - \Gamma)$$

$$Kc = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty} - \Gamma}, \quad K = \frac{1}{c} \cdot \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty} - \Gamma}.$$

Звідси випливає: $K = \frac{1}{c}$ за умови $\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty}}{2}$. Отже, стала K у рівнянні Ленгмюра — це величина, зворотна концентрації, при якій адсорбція досягає половини граничного значення.

Проаналізуємо рівняння адсорбції Ленгмюра.

Рівняння Ленгмюра добре описує *ізотерму адсорбції в діапазоні будь-яких концентрацій*.

При малих концентраціях у знаменнику рівняння (5) можна знехтувати членом Kc , дуже малим у порівнянні з одиницею, і воно набуває вигляду $\Gamma = \Gamma Kc = K_1 c$ (якщо позначити $\Gamma K = K_1$). Таким чином, при малих концентраціях величина адсорбції Γ прямо пропорційна рівноважній концентрації, що відповідає прямолінійній ділянці ізотерми адсорбції I (рис. 3, а).

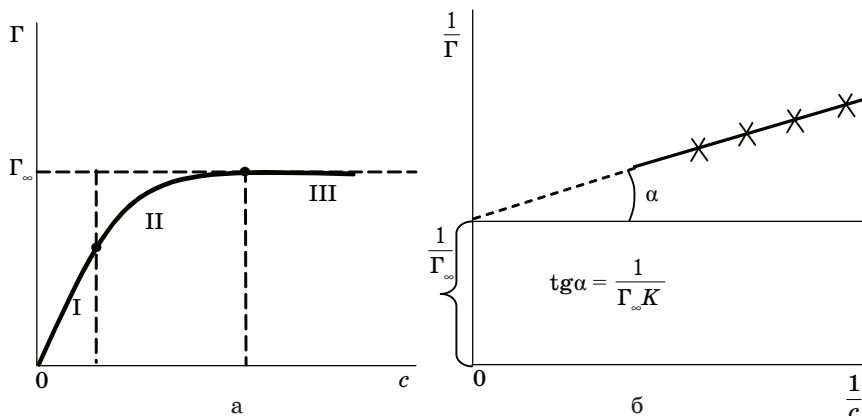


Рис. 3. Ізотерми адсорбції Ленгмюра:

- а) в координатах $\Gamma - c$; $\frac{1}{\Gamma} - \frac{1}{c}$
 б) лінійна форма в координатах $\frac{1}{\Gamma} - \frac{1}{c}$

При відносно великих концентраціях у знаменнику можна, навпаки, знехтувати одиницею у порівнянні з членом Kc і рівняння набуде вигляду $\Gamma = \Gamma_{\infty}$. Тобто, за великих концентрацій адсорбція досягає свого граничного значення, яка на ізотермі відповідає горизонтальній прямолінійній ділянці III.

При вирішенні цілої низки практичних завдань необхідно попереднє визначення граничної адсорбції Γ_{∞} та константи адсорбційної рівноваги K . Тому рівняння Ленгмюра представляють у формі лінійної залежності

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} K} \cdot \frac{1}{c}, \quad (7)$$

яку застосовують для знаходження параметрів Γ_{∞} та K відомими методами, наприклад, графічним (рис. 3, б). Значення $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$ відповідає відрізку, що відсікається на осі ординат, а тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис дорівнює $\frac{1}{\Gamma_{\infty} K}$.

5. Структура поверхневого шару за Ленгмюром. Визначення довжини і площі молекули адсорбату

При виведенні рівняння (5) Ленгмюр увів поняття про граничну адсорбцію (Γ_{∞}), яка відповідає повному заповненню поверхні адсорбенту мономолекулярним шаром адсорбату.

Підставою для введення цього поняття стали результати дослідів щодо вивчення структури поверхневого шару й орієнтації в ньому адсорбованих молекул. Досліди проводилися за допомогою спеціально сконструйованих терезів таким чином: на поверхню води наносили краплю малорозчинної ПАР, наприклад, жирної кислоти або масла. Потім за допомогою рухомого бар'єра, зробленого, наприклад, з парафінованої паперової смужки, плівку стискали, одночасно вимірюючи тиск, який чинить плівка на бар'єр. Зі зменшенням площі плівки зусилля, необхідні для зменшення її поверхні, зростали. І нарешті настав такий момент, коли для незначної зміни площі поверхні плівки необхідно було докласти дуже великих зусиль, тобто тиск, який розвиває плівка

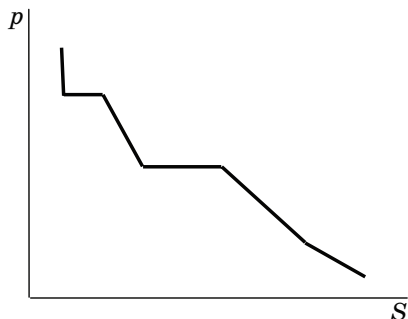


Рис. 4. Залежність поверхневого тиску від площі шару

що до рухомого бар'єра, значно зростає. Це відбуватиметься тоді, коли молекули адсорбату, які лежать на поверхні води, увійдуть до безпосереднього контакту і утворять на поверхні води шар завтовшки в одну молекулу (мономолекулярний шар). Ця залежність поверхневого тиску від площі шару має вигляд, що представлений на рис. 4.

На підставі результатів дослідів Ленгмюр дійшов такого висновку стосовно будови адсорбційного шару: молекули ПАР, що знаходяться в адсорбційному шарі, розташовуються не хаотично, а *у певному порядку*. Орієнтація молекул ПАР полягає в тому, що їх полярні групи спрямовуються у бік полярного середовища, тобто у бік води, а неполярні вуглеводневі радикали — у бік неполярного середовища, тобто у бік повітря.

За відносно невеликих концентрацій речовини в поверхневому шарі вуглеводневі радикали знаходяться у лежачому стані на поверхні рідини (рис. 5).

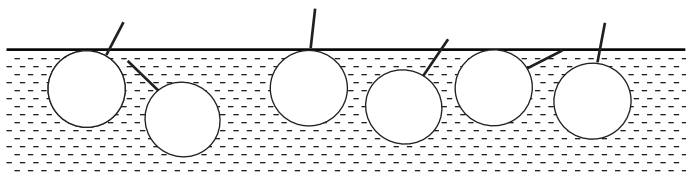


Рис. 5. Схема будови ненасиченого мономолекулярного шару

При збільшенні концентрації адсорбтиву вуглеводневі радикали поступово випрямляються і в насиченому шарі (при досягненні певної концентрації і при якій утворюється мономолекулярний шар), молекули щільно примикають одна до одної, а їх радикали розташовуються перпендикулярно до поверхні, утворюючи так званий «частокіл Ленгмюра» (рис. 6).

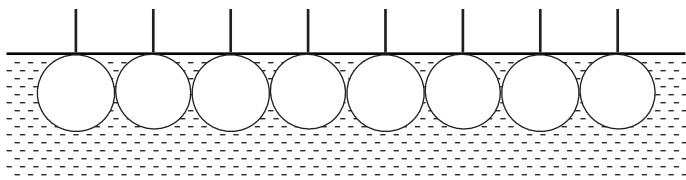


Рис. 6. Схема будови насиченого мономолекулярного шару

Такі уявлення про поверхневу орієнтацію молекул ПАР підтверджує характер ізотерм поверхневого натягу та адсорбції. Дійсно, якщо адсорбовані молекули при певній концентрації ПАР у розчині зайняли всю поверхню рідини і утворили мономолекулярний шар, то подальше додавання ПАР до розчину не може привести до збільшення адсорбції через відсутність

вільних активних центрів на поверхні води. Отже, при певній концентрації ПАР у розчині досягається граничне значення адсорбції Γ_{∞} (горизонтальна ділянка ізотерми адсорбції; рис. 1, 4, а). Очевидно, що в цьому випадку припиняється подальше зниження σ і на ізотермі $\sigma = f(c)$ буде ділянка, паралельна осі абсцис (рис. 1).

Якщо припустити, що в адсорбційному шарі гідрофільні частини молекул щільно прилягають одна до одної і займають всю поверхню, то добуток ΓN_A є кількістю молекул, які знаходяться на 1 м^2 (оскільки розмірність Γ виражена у $\text{моль} \cdot \text{м}^{-2}$, а N_A — число Авогадро (кількість молекул в молі)). Звідси випливає, що площа, яку займає одна молекула в насиченому адсорбційному моношарі, дорівнює:

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A}. \quad (8)$$

З наведеної формули видно, що для визначення площі, яку займає одна молекула, необхідно знайти Γ_{∞} (рис. 4, б).

Існуючі уявлення дозволяють також визначити довжину молекули ПАР, яка буде дорівнювати товщині мономолекулярного шару:

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty} M}{\rho}, \quad (9)$$

де M і ρ — відповідно молярна маса і густина адсорбованої речовини.

Збіг результатів стосовно вимірювання площі і довжини адсорбованої молекули, одержаних, наприклад, для ряду жирних одноосновних кислот *адсорбційним* ($20,5 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$) і *рентгенографічним* ($19 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$) методами, підтверджує справедливість теорії Ленгмюра.

Завершуючи розгляд теорії Ленгмюра, слід зазначити, що рівняння (5) було виведене для межі поділу *тверде тіло–газ*, проте спільність кінетичних уявлень, що лежать в його основі, є *справедливою також і для меж поділу: тверде тіло–рідина, рідина–газ і рідина–рідина*.

6. Основи теорій полімолекулярної адсорбції

Незважаючи на зовнішню загальність, теорія Ленгмюра ґрунтується на декількох *припущеннях*, що не завжди справедливі, а саме:

1. Адсорбовані молекули не взаємодіють між собою.
2. Усі активні центри поверхні енергетично еквівалентні.
3. Молекули адсорбуються лише на вільних ділянках поверхні, а від зайнятих молекулами, що адсорбувалися, відштовхуються.

Розвиток експериментальної техніки дозволив дослідити різні за своєю природою адсорбенти і одержати ізотерми адсорбції в широкому діапазоні тиску і концентрацій. При цьому було встановлено, що деякі з них, на відміну від «класичної» форми ізотерми Ленгмюра, мають *S*-подібну форму (рис. 7).

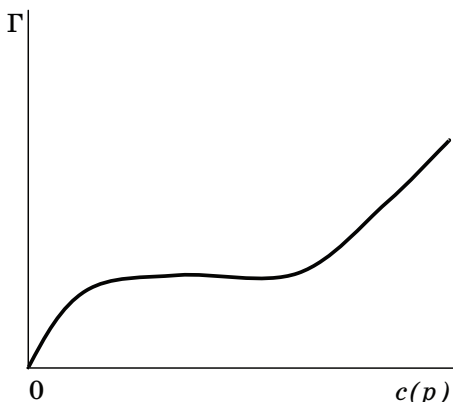


Рис. 7. Ізотерма полімолекулярної адсорбції

Це свідчить про те, що на гладких поверхнях, а також на пористих адсорбентах, пронизаних безліччю капілярів, адсорбція після утворення *мономолекулярного шару* не припиняється. Для пояснення подібних випадків адсорбції М. Поляні запропонував *теорію полімолекулярної адсорбції*, основні положення якої такі:

1. Адсорбція зумовлена виключно фізичними силами.
2. На поверхні адсорбенту немає активних центрів, а адсорбційні сили діють поблизу поверхні адсорбенту, утворюючи безпервне силове поле.

3. Адсорбційні сили діють на порівняно великій відстані, і тому можна говорити про існування біля поверхні адсорбенту так званого *адсорбційного об'єму* (рис. 8).

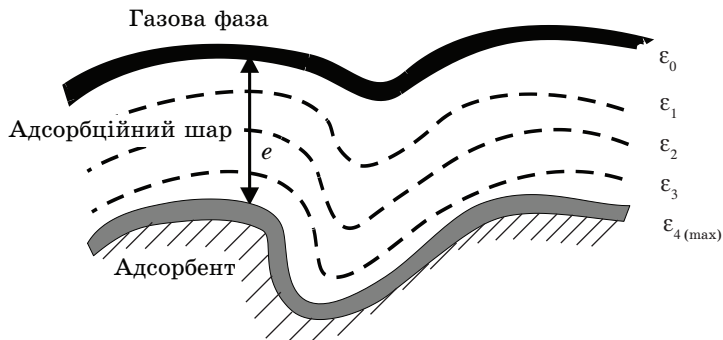


Рис. 8. Розріз адсорбційного об'єму

Еквіпотенційні поверхні, що характеризуються одним і тим самим *адсорбційним потенціалом*, на рис. 8 позначені пунктирними лініями. Адсорбційний потенціал (ϵ) — це робота, що здійснюється проти дії адсорбційних сил при переміщенні 1 моля адсорбтиву з даної точки поля в середовище (газ або розчин).

4. Дія адсорбційних сил у міру віддалення від поверхні зменшується і на деякій відстані практично стає рівною 0.

5. Адсорбційні сили не залежать від температури, отже зі зміною T адсорбційний об'єм не змінюється. Незначна зміна адсорбції з підвищенням температури пояснюється збільшенням процесу десорбції внаслідок збільшення інтенсивності теплового руху адсорбованих молекул.

6. Притягання будь-якої молекули поверхнею адсорбенту не залежить від наявності в адсорбційному просторі інших молекул, унаслідок чого і можлива полімолекулярна адсорбція.

Теорії Ленгмюра і Поляні ніби протирічають одна одній. Яка ж з них є більш правильною?

Обидві теорії обмежені у застосуванні. Залежно від природи адсорбенту і адсорбтиву, особливо від *умов адсорбції*, може бути застосована та чи інша. Для фізичної адсорбції більше підходить теорія полімолекулярної адсорбції Поляні. Теорія Ленгмюра охоплює з певними обмеженнями *випадки і фізичної, і хімічної адсорбції*.

Неодноразово робилися спроби поєднання теорій Ленгмюра і Поляні. Найбільш вдалу з них зробили Брунауер, Еммет,

Теллер, яка й одержала назву *теорії БЕТ* (за першими літерами прізвищ авторів).

Основні положення теорії БЕТ

1. На поверхні адсорбенту є певна кількість рівноцінних в енергетичному відношенні активних центрів, здатних адсорбувати молекули.

2. Кожна молекула першого адсорбційного шару є можливим центром для адсорбції й утворення другого адсорбційного шару тощо.

3. Взаємодія сусідніх адсорбованих молекул у першому і наступному шарах відсутня.

4. Припускається, що рівняння Ленгмюра придатне не тільки до першого, але і до інших шарів адсорбтиву.

Отже, адсорбційна фаза являє собою сукупність адсорбційних комплексів, тобто молекулярних ланцюжків, що наочно можна представити у вигляді схеми (рис. 9):

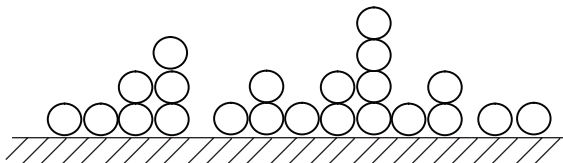


Рис. 9. Модель рівноважного адсорбційного шару за теорією БЕТ

Незважаючи на те, що деякі положення теорії умовні, було *виведене рівняння ізотерми адсорбції*, що задовільно *описує всі види ізотерм* адсорбції, у тому числі і *S-подібну*.

На сьогодні теорія БЕТ вважається найбільш прогресивною теорією фізичної адсорбції.

При вивченні полімолекулярної адсорбції було встановлено, що це явище найчастіше спостерігається для тіл і поверхонь, пронизаних безліччю капілярів. У зв'язку з цим у фізичній хімії з'явився ще один термін — «капілярна конденсація».

7. Капілярна конденсація

Суть капілярної конденсації полягає в тому, що речовина у пароподібному стані, проникаючи всередину тіла, пронизаного найдрібнішими капілярами, конденсується в них і переходить у рідкий стан.

Процес капілярної конденсації слід уявити так: спочатку в результаті адсорбції на стінках капілярів утворюється мономолекулярний шар, який поступово потовщується і переходить у полімолекулярний шар. Подальший перебіг процесу веде до заповнення рідиною всього капіляра. Конденсація в капілярах відбувається при нижчому тиску, ніж на відкритій поверхні. Пояснюється це тим, що в капілярах меніск сильно увігнутий, *а над увігнутою поверхнею тиск насиченої пари нижчий, ніж над плоскою.*

Явище капілярної конденсації широко використовується в хіміко-фармацевтичній промисловості для повернення у виробничий цикл летких розчинників (*рекуперація*), таких як етанол, ацетон та ін. При рекуперації повітря з парою розчинника пропускають через пористий адсорбент (активоване вугілля, молекулярні сита). Після насичення адсорбенту парами розчинника здійснюють регенерацію адсорбенту шляхом продування через нього пари води або повітря. Пару розчинника конденсують, очищують і використовують повторно.

Лекція № 3

АДСОРБЦІЯ ЕЛЕКТРОЛІТІВ. ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ АДСОРБЦІЇ

П л а н л е к ц і ї

1. Еквівалентна та вибіркова адсорбція. Правило Панета–Фаянса.
2. Іонний обмін (іонообмінна адсорбція).
3. Деякі аспекти практичного застосування адсорбції в медицині та виробництві лікарських препаратів.
4. Хроматографія.

Л і т е р а т у р а

Основна:

1. Фізична і колоїдна хімія : підруч. для фармац. вузів / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : Прапор : Вид-во УкрФА, 1999. — С. 254–261.
2. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. — М. : Высш. шк., 1990. — С. 338–362.
3. Фізична та колоїдна хімія : лаборат. практикум / В.І. Кабачний, В.П. Колесник, Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : Вид-во НФаУ : Золоті сторінки, 2004. — 200 с.
4. Практикум по физической и коллоидной химии / Е.В. Бургеева, К.И. Евстратова, Н.А. Купина и др. ; под ред. К.И. Евстратовой. — М. : Высш. шк., 1990. — 255 с.

Додаткова:

3. Державна Фармакопея України / ДП «Науково-експертний фармакопейний центр». — Х. : РІРЕГ, 2001. — 556 с.

4. Фармацевтична енциклопедія. — 2-ге вид., перероб. і допов. — К. : Моріон, 2010. — 1632 с.

5. Красовский И.В. Физическая и коллоидная химия / И.В. Красовский, Е.И. Вайль, В.Д. Безуглый. — Киев : Вища шк., 1983. — С. 193–205.

6. Мchedlov-Петросян М.О. Колоїдна хімія / М.О. Мchedlov-Петросян, В.І. Лебідь, О.М. Глазкова, О.В. Лебідь ; за ред. М.О. Мchedlova-Петросяна. — Х. : ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2010. — 500 с.

7. Вигдергауз М.С. Цветопись / М.С. Вигдергауз. — М. : Химия, 1980. — 96 с.

8. Кибардин С.А. Тонкослойная хроматография в органической химии / С.А. Кибардин, К.А. Макаров. — М. : Химия, 1978. — 128 с.

9. Белявская Т.А. Хроматография неорганических веществ / Т.А. Белявская, Т.А. Большова, Г.Д. Брыкина. — М. : Высш. шк., 1986. — 207 с.

10. Айвазов Б.В. Введение в хроматографию / Б.В. Айвазов. — М. : Высш. шк., 1983. — 240 с.

11. Набиванец Б.И. Хроматографический анализ / Б.И. Набиванец, Е.А. Мазуренко. — Киев : Вища школа, 1979. — 264 с.

12. Детерман Г. Гель-хроматография / Г. Детерман. — М. : Мир, 1970. — 252 с.

1. Еквівалентна та вибіркова адсорбція. Правило Панета–Фаянса

Завершуючи викладення матеріалу розділу «Фізикохімія поверхневих явищ», розглянемо питання про адсорбцію електролітів, яка має характерні відмінності від молекулярної адсорбції.

Різні адсорбенти по-різному адсорбують іони, на які розпадається молекула електроліту в розчині. Так, залежно від природи, адсорбенту можливі еквівалентна та вибіркова адсорбція електролітів.

Еквівалентна адсорбція — вид адсорбції, коли з розчину адсорбуються одночасно і в еквівалентних кількостях іони різних знаків.

Вибіркова адсорбція — це такий вид адсорбції, коли з розчину адсорбуються іони лише одного знаку, а іони з протилежним знаком безпосередньо не адсорбуються. Природно, що під дією електростатичних сил вони розташовуються поблизу адсорбованих іонів, утворюючи так званий подвійний електричний шар (ПЕШ). Наприклад, перехід катіонів з об'ємної рідкої фази на межу з твердою призводить до того, що остання заряджається позитивно, а рідка — негативно і в поверхневому шарі виникає ПЕШ (рис. 1). Детальніше будову ПЕШ ми розглянемо у розділі, присвяченому електричним властивостям колоїдних частинок, а зараз з'ясуємо, які чинники впливають на адсорбцію електролітів.

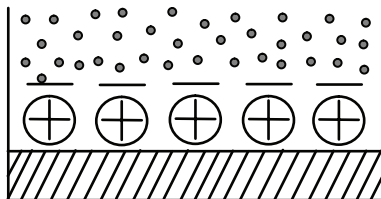


Рис. 1. Будова ПЕШ

Чинники, що впливають на адсорбцію електролітів

Здатність до адсорбції іонів визначається перш за все їх природою. Серед іонів однакової валентності максимальну адсорбційну здатність виявляють іони найбільшого радіусу, оскільки:

- чим більший радіус іона, тим більша його поляризованість, тобто здатність притягуватися поверхнею;

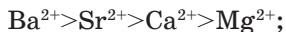
- чим більший радіус іона, тим менше він схильний до гідратації, яка загалом перешкоджає адсорбції іонів.

Здатність іонів до адсорбції зменшується у таких рядах:

- для одновалентних катіонів:



- для двовалентних катіонів:

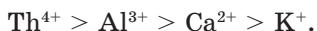


- для одновалентних аніонів:



Природно, що ці ряди іонів повністю співпадають з так званими *ліотропними рядами Гофмейстера*, складеними у порядку зростання здатності іонів сольовуватися молекулами розчинника. Адже чим тонша оболонка розчинника, що оточує іон, тим сильнішою є взаємодія іона з адсорбентом.

При адсорбції іонів різної валентності спостерігається аналогічна закономірність — чим більша валентність іона, тим сильніше він притягується мікроділянками поверхні:



І це далеко не всі властивості іонної адсорбції. Чи замислювалися Ви над тим, що кристалізація солей — це теж вибіркова іонна адсорбція. Дійсно, для того, щоб кристал добувався, його поверхня має адсорбувати з розчину іони, які входять до складу кристала. Зрозуміло, що сили, під впливом яких відбувається така добудова, є хімічними силами, а іони, що добувають кристал, адсорбуються особливо міцно.

Для цього типу іонної адсорбції спостерігається закономірність, що одержала назву «*Правило Панета–Фаянса*». Згідно з ним кристали добудовують лише ті атоми чи іони, які входять до їх складу.

Наприклад, кристали AgI, які внесені в розчин KI, вибірково адсорбують на своїй поверхні йодид-іони. Якщо ж кристали AgI внести в розчин AgNO₃, то відбуватиметься адсорбція іонів Ag⁺.

Проте, користуючись правилом Панета–Фаянса, слід пам'ятати, що у разі відсутності в розчині однойменних іонів добувати кристалічну решітку здатні іони, ізоморфні з ними. Так, для AgI ізоморфними іонами є іони Cl⁻, Br⁻, CN⁻ та ін. Як тільки була встановлена різна здатність до адсорбції іонів, у дослідників виникло припущення, що подібно до реакції заміщення має відбуватися обмін іонів на поверхні адсорбенту, що контактує з розчином електроліту. Перевірка гіпотези показала наявність обміну іонів між подвійним електричним шаром. Так було відкрито ще один дуже важливий різновид іонної адсорбції — *іонний обмін*.

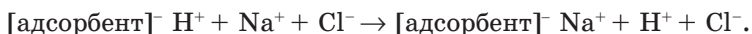
2. Іонний обмін (іонообмінна адсорбція)

Іонним обміном називається процес, при якому адсорбент, поглинаючи з розчину певну кількість будь-яких іонів, виділяє одночасно в розчин еквівалентну кількість інших іонів того ж самого знака, витиснутих з поверхні.

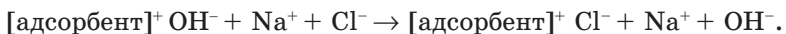
Іонообмінна адсорбція має низку особливостей:

- по-перше, вона специфічна, тобто до обміну на даному адсорбенті здатні лише певні іони;
- по-друге, обмінна адсорбція не завжди оборотна;
- по-третє, вона, як правило, проходить більш повільно, ніж адсорбція неелектролітів, особливо, коли до заміни здатні іони, що знаходяться в глибині адсорбенту;
- по-четверте, при обмінній адсорбції може відбуватися зміна рН середовища. Це спостерігається у тому випадку, коли на поверхні адсорбенту знаходяться іони водню або іони гідроксилу. Якщо адсорбент здатний заміщати на будь-який катіон іон водню, то, надходячи до розчину, останній підкислює його. При цьому адсорбент поводить себе подібно до кислоти, і його називають *кислотним*.

Обмін іонів у разі кислотного адсорбенту можна представити схематично:



Якщо адсорбент обмінює будь-який аніон на гідроксид-іон, він поводить себе як основа і називається *основним*:

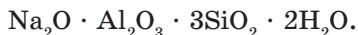


Такі види адсорбції ще називають гідролітичними.

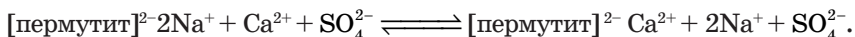
Різновиди іонообмінних адсорбентів

Речовини, які виявляють здатність до іонного обміну у розчині, одержали назву *іонітів*. Іоніти мають структуру у вигляді каркаса, «зшитого» зазвичай ковалентними зв'язками. Каркас (матриця) має позитивний або негативний заряд, який компенсують протилежно заряджені рухливі іони — протиіони. Протиіони можуть замінюватись на інші іони із зарядом того ж знака. Каркас виступає у ролі полііона і обумовлює нерозчинність іоніту у розчинниках.

Існують як природні, так і штучні адсорбенти, здатні до обміну іонів. До природних неорганічних іонітів відносять *цеоліти* — алюмосилікати кальцію і натрію. Відомі також силікати, які, крім іонів Na^+ і Al^{3+} , містять значну кількість іонів Fe^{3+} , Mg^{2+} , K^+ , Li^+ . Великий практичний інтерес має алюмосилікат — *пермутит*, склад якого можна зобразити формулою:



Пермутити і глауконіти застосовують для пом'якшування жорсткої води. Цей процес можна представити такою схемою:

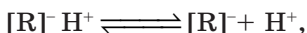


Пермутит, що обміняв іон Na^+ на іон Ca^{2+} , можна регенерувати шляхом його обробки концентрованим розчином NaCl .

Останнім часом широке застосування для пом'якшення води знайшли синтетичні іонообмінники, так звані *іонообмінні смоли (ІОС)*. Їх одержують методами поліконденсації або полімеризації з мономерів певної будови.

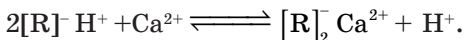
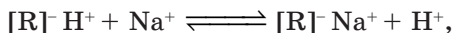
Залежно від здатності обмінюватися позитивними або негативними іонами іоніти поділяються на *катіоніти* та *аніоніти*.

Катіоніти — це іоніти, здатні до обміну рухомих H^+ -іонів на катіони. У своїй високомолекулярній матриці вони містять такі групи, як $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ і при контакті з водними розчинами дисоціюють на аніони матриці та іони H^+ :

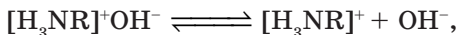


де $[\text{R}]^-$ — складний аніон ІОС.

Суть катіонного обміну можна виразити схемою:

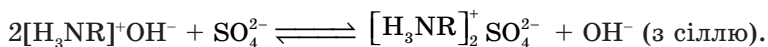


Аніоніти — це іоніти, здатні до обміну рухомих OH^- -іонів на аніони. У своїй високомолекулярній матриці вони містять групи з основними властивостями типу: $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$, для яких характерна дисоціація за схемою, наприклад:



де $[\text{H}_3\text{NR}]^+$ — складний катіон ІОС.

Суть аніонного обміну можна представити такою схемою:



3. Деякі аспекти практичного застосування адсорбції в медицині та виробництві лікарських препаратів

Як уже наголошувалося в першій лекції, найбільш характерним препаратом (адсорбентом) є активоване вугілля, або «Карболен», що вживається при порушеннях травлення: підвищеній кислотності, отруєннях та ін.

Завдяки великим досягненням у синтезі іонообмінних смол було одержано зразки іонітів, які успішно застосовуються при консервації крові. Слід зазначити, що іоніти також використовуються для діагностики і терапії захворювань, пов'язаних з порушенням іонного балансу в органах і тканинах (типу виразки шлунка, стравоходу, гіпертонічних набряків та ін.). Прийом іонітів усередину нормалізує кислотність шлункового соку і знижує больові симптоми. Шляхом введення всередину високодисперсних іонообмінних смол у багатьох випадках вдається зміщувати в потрібний бік і підтримувати іонний режим в організмі.

Здатність іонітів локалізувати і виводити з організму іонізовані частинки і радіоактивні елементи відкриває широкі можливості для їх застосування в радіології.

У промисловості велике значення має застосування іонітів для демінералізації води, оскільки іоніти здатні вилучати зі стічних вод феноли, сполуки фтору, свинцю, ртуті, сірки, а також радіоактивні ізотопи. Їх успішно застосовують для знешкодження промислових стічних вод.

Нині без іонітів неможливе виробництво біологічних препаратів. Із застосуванням іонітів була значно вдосконалена технологія виробництва антибіотиків, збільшився вихід, покращалася якість.

Велику роль зіграли іоніти в розвитку промислового виробництва таких алкалоїдів, як хінін, морфін, нікотин, анабазин

та ін. Технологія виробництва деяких противірусних вакцин і сироваток також включає виділення і очищення за допомогою іонітів.

Застосування імобілізації ферментів, тобто хемосорбції на високомолекулярних носіях, розширило сфери їх використання в медицині та виробництві лікарських препаратів. На основі застосування імобілізованих ферментів здійснюється практично безперервний органічний синтез біологічно активних речовин (інтерферону, антибіотиків, гормонів та ін.).

Імобілізовані ферменти успішно застосовують у спеціальних колонках для екстракорпоральної перфузії біологічних рідин (типу штучної нирки).

На принципі використання іонообмінних смол розроблені сучасні методи аналізу фармацевтичної сировини та лікарських препаратів. Наведені приклади відображають позитивну сторону адсорбції. Проте слід пам'ятати, що багато нерозчинних допоміжних речовин, що уводяться в пігулки, здатні частково або повністю адсорбувати лікарські речовини, знижуючи їх біодоступність, а отже і терапевтичний ефект.

Наприклад, у результаті адсорбції втрачається 20% від уведеного в пігулки ехінопсину.

Аеросил сильно адсорбує промазин, хлорпромазин та інші фенотіазини.

Бентоніт (у порівнянні з тальком і каоліном) сильніше адсорбує феназопіридину гідрохлорид, у результаті швидкість і величина всмоктування останнього зменшується.

Активоване вугілля в концентрації 1, 2 і 3% знижує вивільнення норетилстерону до 25%, 11,7% та 0% відповідно.

Каолін в концентрації 5% знижує дифузію до 65% норетилстерону.

Трисилікат магнію необоротно адсорбує в пігулках 47% норетилстерону, дигоксину та дигітоксину 99%, діазепаму 98%. У деяких випадках адсорбція є досить сильною. Так, з трисилікату магнію навіть лужним розчином вдається елюювати лише 32% преднізолону.

Для препаратів ряду преднізолону (флупреднізолон, бетаметазон, преднізон та ін.) адсорбційна здатність допоміжних речовин спадає у ряді:

трисилікат магнію > деревне вугілля > тальк > каолін >
> гідроксид алюмінію > оксид магнію > карбонат магнію >
> карбонат кальцію.

У тій чи іншій мірі вищеперелічені антацидні допоміжні речовини адсорбують фенобарбітал, циметидин, гіосциамін та інші речовини.

Тальк добре адсорбує ціанокобаламін, піридоксин і тіамін.

Стеарат магнію повністю і необоротно адсорбує цетилпіридиній-хлорид, що робить неможливим його використання як допоміжної речовини при таблетуванні цього препарату.

4. Хроматографія

Основи хроматографічного методу були викладені російським вченим Михайлом Семеновичем Цветом у 1903 році. Вчений так охарактеризував принцип свого методу: «При фильтрации смешанного раствора через столб адсорбента пигменты расслаиваются в виде отдельных, различно окрашенных зон. Подобно световым лучам в спектре, различные компоненты сложного пигмента закономерно распределяются друг за другом в столбе адсорбента и становятся доступными качественно определению. Такой расцветченный препарат я назвал хроматограммой, а соответствующий метод анализа хроматографическим методом».

Як і будь-яке відкриття, що випереджає свою епоху, метод не був визнаний, і після смерті автора забутий до 1931 року. Проте роботи, що проводилися в цей період М.Д. Зелінським, М.О. Шиловим, М.М. Дубініним, Л.К. Лепінь, К.В. Чмутовим щодо вивчення адсорбції, підготували не лише відродження хроматографії, але й дали поштовх для її якісного вдосконалення.

Образно кажучи, на підготовленій ними основі зерно, посажене М.С. Цветом, не тільки зійшло, але й розрослося в могутнє дерево, без плодів якого неможливо уявити існування найсучасніших напрямів науки і техніки. Загальне визнання і розвиток методу пояснюється його зручністю, простотою і високою ефективністю при вирішенні таких важливих завдань, як:

- очищення різних речовин від домішок;
- концентрація цінних речовин із розбавлених розчинів;
- розділення складних сумішей на компоненти;
- встановлення ідентичності та однорідності хімічних сполук;
- визначення молекулярної структури нових речовин.

На сьогодні існують десятки варіантів хроматографії, безліч варіантів досконалих приладів-хроматографів. Проте, якими б далекими за зовнішніми ознаками вони не були один від одного, в їх основі лежить принцип, сформульований видатним вченим М.С. Цветом.

Отже, **хроматографія** — це фізико-хімічний метод розділення сумішей, при якому компоненти суміші розподілені між двома фазами, однією з яких є нерухомий шар з великою поверхнею контакту, а іншою фазою є потік, що фільтрується через нерухомий шар.

Для того, щоб розібратися у всьому розмаїтті видозмін та варіантів хроматографічного методу і відповідної апаратури, розглянемо рис. 2:

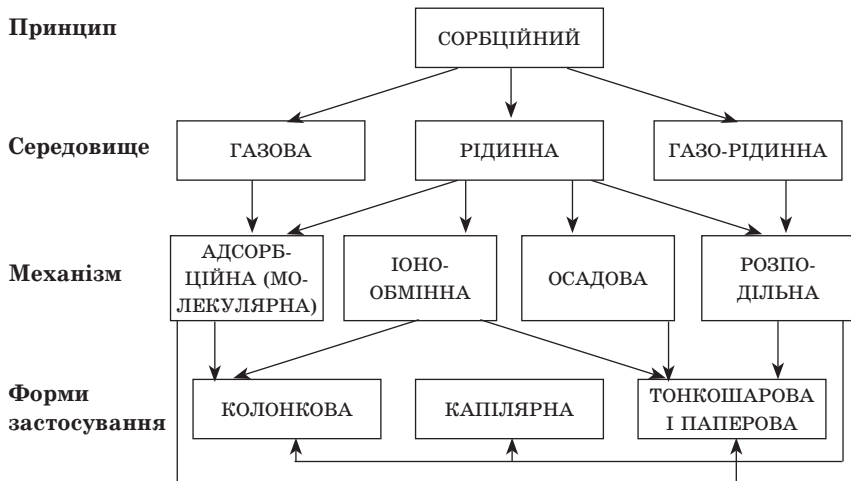


Рис. 2. Варіанти хроматографічного методу

Хроматографічні сорбційні методи розрізняються за такими ознаками:

- за агрегатним станом середовища, в якому проводиться розподіл — газова, рідинна, газо-рідинна;
- за механізмом розподілу — молекулярна (адсорбційна), іонообмінна, осадова і розподільна;
- за формою проведення процесу — колонкова, капілярна, паперова і тонкошарова.

Види хроматографії, які мають найбільш широкий діапазон застосування, розглянемо докладніше.

Адсорбційна хроматографія базується на властивостях різної адсорбованості компонентів сумішей, пов'язаних з особливостями їх будови і складу. В адсорбційній хроматографії можуть бути використані рідка або газоподібна рухомі фази. Відповідно до цього розрізняють газову і рідинну адсорбційну хроматографію.

У рідинній адсорбційній хроматографії досліджувану суміш розчиняють у відповідному розчиннику і пропускають через колонку, заповнену тим чи іншим сорбентом (оксид алюмінію, активоване вугілля, силікати, *o*-оксихінолін та ін.). При цьому необхідно враховувати такі вимоги до адсорбентів:

- однорідність частинок;
- відсутність хімічної взаємодії між ним і аналізованими речовинами;
- вибірковість.

Цього можна досягти, застосовуючи суміші сорбентів.

Механізм адсорбційної хроматографії полягає в тому, що складові частини досліджуваної суміші через різну адсорбційну здатність на сорбенті розподіляються на колонці ступінчасто. У верхній частині колонки буде зосереджений компонент з найбільшою адсорбційною здатністю, а в нижній — з найменшою. Одержана таким шляхом первинна хроматограма не матиме різкої межі між цими зонами, що пояснюється структурною неоднорідністю сорбентів.

Подальшу обробку первинної хроматограми можна проводити трьома способами: проявним, витиснювальним і фронтальним.

Проявний спосіб полягає в тому, що після отримання первинної хроматограми через колонку з речовинами, що адсорбувалися, пропускають розчинник, що має меншу адсорбційну здатність, ніж компоненти аналізованої суміші. При тривалому вимиванні розчинником зони, що утворилися, переміщуються до нижньої частини колонки і, нарешті, компоненти суміші виводяться проявником з колонки, виходять в різних порціях елюату.

Витиснювальний спосіб відрізняється від попереднього тим, що як розчинник використовують речовину (витиснювач), яка адсорбується краще, ніж компоненти суміші. Тому промиваюча рідина витісняє з адсорбенту компоненти аналізованої суміші у порядку збільшення їх адсорбційної здатності.

Фронтальний спосіб базується на тривалому пропусканні початкової суміші через колонку. Унаслідок меншої адсорбції один із компонентів буде виходити з колонки в чистому вигляді, доки не почнеться «стрибок» другого компонента. Такий спосіб обробки первинної хроматограми дає можливість одержати в чистому вигляді деяку кількість малоадсорбованого компонента.

Якщо компоненти суміші, що розділяється, забарвлені, то після встановлення чітких зон розмежування шари з різними компонентами розділяють механічно. У разі безбарвних компонентів хроматограми заздалегідь «проявляють», пропускаючи через колонку розчини-барвники, які забарвлюють відповідні речовини в різні кольори. У деяких випадках виявлення зон органічних речовин проводять люмінесцентним способом, оскільки окремі речовини (фенол, резорцин, галова кислота та ін.) здатні до люмінесценції під дією УФ-опромінювання. Після отримання чистих компонентів одним із вищеописаних способів можна проводити їх кількісний аналіз найбільш прийнятним з методів.

Сутність *газо-адсорбційної хроматографії* полягає в тому, що колонка з сорбентом насичується сумішню паро- або газоподібних компонентів, а потім продувається інертним газом-носієм. При цьому розділення компонентів відбувається всередині шару, а суміш одного з компонентів і газу-носія, що виходить, потрапляє в спеціальний детектор, реєструє склад і вміст

даної домішки у вигляді піків на паперовій стрічці. Відповідно за часом виходу піку (компонента) і його площі здійснюється ідентифікація і встановлюється якісний і кількісний склад компонентів суміші.

Розподільна хроматографія базується на явищі розподілу розчинених речовин між двома незмішуваними розчинниками, тобто розділення речовин методом розподільної хроматографії ґрунтується на відмінностях у коефіцієнтах розподілу речовин, що хроматографуються між двома незмішуваними фазами. Розподільна хроматографія може бути проведена в колонці, на папері або в тонкому шарі адсорбенту.

У колонковому варіанті колонку заповнюють носієм (силікагель, активоване вугілля, оксид алюмінію), який обробляють нерухомим розчинником. Цей розчинник, адсорбуючись на поверхні носія, утворює на ньому поверхневу рідку плівку. Потім через колонку пропускають другий розчинник з розчиненою в ньому аналізованою сумішшю. Якщо компоненти суміші мають різну розчинність у рухомому і нерухомому розчиннику, тобто різний коефіцієнт розподілу:

$$K = \frac{c_{\text{рух}}}{c_{\text{нерух}}},$$

то ці речовини рухаються в колонці з різною швидкістю. Легше вимивається компонент, який має невеликий коефіцієнт розподілу. Методика розподільного хроматографічного розділення майже не відрізняється від методики адсорбційного розділення. Через підготовлену колонку для розподільної хроматографії пропускають розчин аналізованої суміші в підібраному розчиннику і потім тим самим розчинником промивають колонку, збираючи окремі порції елюату, які потім аналізують різними методами.

При *паперовій розподільній хроматографії* як адсорбент застосовують спеціальний хроматографічний папір. При цьому досліджувані суміші у вигляді плям наносять на смужку паперу (на лінію старту), а її кінчик поміщають у кюветку з сумішшю розчинників, яка під дією капілярних сил рухається вздовж паперу і захоплює досліджувану речовину.

Оскільки складові частини досліджуваної суміші мають різні коефіцієнти розподілу у вибраній системі розчинників, отже, й різну швидкість руху, то відбувається поступове їх розділення. У результаті через деякий час складові частини опиняються в різних частинах хроматограми. Слід пам'ятати, що для підтримки адсорбційної рівноваги і запобігання висиханню розчинника розділення необхідно проводити в закритій камері. При цьому фронт розчинника завжди випереджатиме рухомі плями речовини. Після закінчення хроматографування плями складових частин можна виявити проявленням хроматограми (обробкою реагентами, що дають з речовинами забарвлені сполуки).

Для кількісної оцінки здатності розділення речовин на папері уведений коефіцієнт R_f , що є відношенням величини зсуву зони речовини до зсуву фронту розчинника:

$$R_f = \frac{\text{Швидкість руху зони компонента}}{\text{Швидкість руху фронту рухомої фази}}.$$

Якщо величину зсуву фронту розчинника позначити x_f , а зсув зони аналізованого компонента — x , то R_f визначиться рівнянням:

$$R_f = \frac{x}{x_f}.$$

Розглянемо приклад розділення двох компонентів суміші (рис. 3). Тут x_1 і x_2 — шлях, пройдений відповідно компонентами 1 і 2 суміші, що розділяється, від початкового положення («старту»), x_f — шлях, пройдений фронтом розчинника. Якщо x_1 не дорівнює x_2 , то і R'_f не буде дорівнювати R''_f , отже, зони компонентів суміші розділяються. В ідеальному випадку R_f характеризує швидкість переміщення зони компонентів уздовж паперу і перш за все залежить від природи рідких рухомої і нерухомої фаз. Отже, R_f визначається лише коефіцієнтом розподілу і параметрами паперу. Проте на практиці внаслідок взаємодії речовин суміші з носієм (папером) відхилення процесу від рівноважного стану та з інших причин R_f залежать від природи носія, техніки експерименту, хроматографованих речовин, розчинників та ін. Для однотипних речовин за стандартних умов експерименту величина R_f є відносно постійною і в окремих випадках дозволяє їх ідентифікувати.

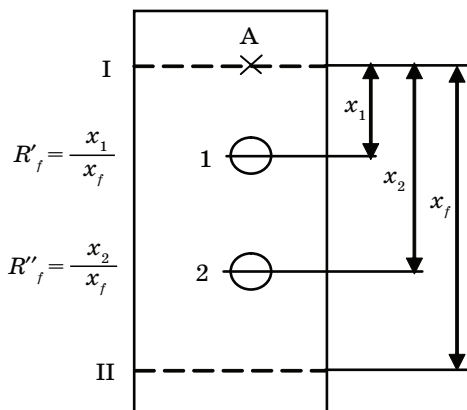


Рис. 3. Схема визначення R_f компонентів суміші за результатами хроматографування на папері:

I — лінія старту; II — фронт розчинника;

A — місце нанесення речовини

Величини коефіцієнтів R_f не повинні бути дуже малими, оскільки в цьому випадку речовини розділяються поволі, але не повинні бути і дуже великими, оскільки при великих швидкостях речовини не встигають повністю розділитися за час їх просування папером. Тому величина $\Delta R_f = |R_f' - R_f''|$ може характеризувати здатність двох незмішуваних рідин до розділення суміші речовин. Чим більша відмінність у величинах R_f компонентів аналізованої суміші, тим повнішим буде їх розділення. Досвід показує, що якщо для двох речовин $\Delta R_f \gg 0,05$, то методом хроматографії на папері їх можна розділити достатньо повно.

Техніка проведення паперової хроматографії

Сьогодні одержали розвиток такі види проведення хроматографічного процесу на папері: одновимірний і двовимірний (висхідний і низхідний), круговий і електрофоретичний хроматографічний. Для успішного розділення необхідно, щоб атмосфера камер, де проводиться розділення, була насичена всіма компонентами системи розчинників. Це насичення зазвичай здійснюють, поміщаючи на дно камери чашку з обома фазами системи розчинників або закріплюючи на стінках камери папір, змочений розчинниками.

Для отримання відтворюваних величин R_f у процесі розділення слід підтримувати постійну температуру. При проведенні стандартних аналізів можна працювати і без термостатування, оскільки рухливість кожної з аналізованих речовин порівнюють з рухливістю еталонного зразка. Хроматографічне розділення проводять при кімнатній температурі. Лише при розділенні низькокиплячих рідин або при використанні легколетких розчинників рекомендується здійснювати розділення при знижених температурах. Хроматографування при підвищених температурах хоч і прискорює аналіз, проте не чинить впливу на якість розділення.

Одержання одновимірної низхідної хроматограми. Смужку паперу з нанесеними на неї пробами занурюють верхнім кінцем в рухому фазу (елюент), яка поступово просочується вниз вздовж паперу. Як хроматографічну камеру використовують скляну посудину значно більшого об'єму з притертою кришкою. Хроматограму одержують на стрічці фільтрувального паперу завдовжки 25–70 см, шириною 1,5–2 см (рис. 4). На дно камери поміщають бюкс з елюентом, для створення в ньому атмосфери насиченої пари, що запобігає випаровуванню розчинника з паперу.

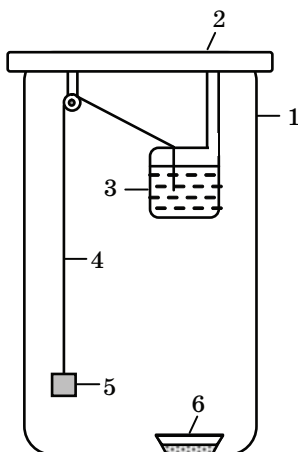


Рис. 4. Камера для одержання низхідної хроматограми:
1 — хроматографічна камера; 2 — кришка; 3 — посудина з рухомих розчинником; 4 — папір; 5 — тягарець; 6 — бюкс з нерухомим розчинником

На смужку паперу на відстані 5 см від краю наносять за допомогою мікропіпетки або капіляра краплю досліджуваного розчину. Щоб одержати високу концентрацію речовини в зоні, в одне і те саме місце наносять декілька порцій хроматографованого розчину. Перед кожним подальшим нанесенням розчину папір підсушують. Кінець паперової смужки, на яку нанесені речовини, опускають на 1,5–2 см у посудину з розчинником, закріплену на кришці циліндра. Щоб паперова смужка зберігала вертикальне положення, до її нижнього кінця прикріплюють тягарець.

Унаслідок дії капілярних сил і сил земного тяжіння розчинник з посудини стікає вниз вздовж паперу і забезпечує рух зон компонентів досліджуваної суміші. Дослід вважається закінченим, коли фронт розчинника досягне 3–5 см від нижнього краю паперу.

Одержання одновимірної висхідної хроматограми. Краплю досліджуваного розчину наносять на нижню частину смужки паперу на деякій відстані від її краю. Якщо нерухомою фазою є вода, то папір піддають спеціальному просочуванню, оскільки просушений на повітрі папір містить певну кількість вологи (до 20–22%). Рухому фазу, насичену нерухомою, наливають на дно посудини для хроматографування (циліндр або пробірку). Смужку паперу нижнім краєм опускають в рідину, що служить рухомою фазою. Верхній край паперової смужки закріплюють так, щоб папір вільно звисав вниз (рис. 5). Хроматографічну камеру щільно закривають і поміщають в термостат на весь час досліду. Коливання температури впродовж всього досліду не повинно перевищувати 1,5 °С.

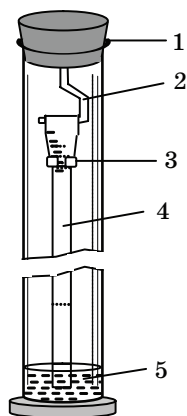


Рис. 5. Камера для одержання одновимірної висхідної хроматограми на папері:

- 1 — пробка; 2 — гачок;
3 — затискувач для паперу; 4 — смужка паперу; 5 — розчинник

Унаслідок дії капілярних сил рухома рідина підіймається вгору вздовж паперу і розділяє компоненти суміші на зони, які при різних значеннях R_f рухаються по смужці паперу з різними швидкостями. Дослід вважається закінченим, коли фронт рухомої фази досягне верхнього краю смужки паперу. Після цього папір виймають з судини, висушують і проявляють.

Краплі розчину наносять на смужку паперу капіляром або мікропіпеткою. Оскільки чіткість розділення залежить від кількості нанесеної речовини (вона тим краща, чим менше її нанесено), рекомендується наносити не більше 0,05–0,1 мл розчину.

Ширина смужки паперу у разі нанесення однієї краплі розчину зазвичай становить 2–5 см. Довжина смужки паперу визначається умовами розділення. При одночасному хроматографуванні декількох розчинів беруть широку смужку паперу і уздовж її нижнього краю, на так звану стартову лінію, наносять краплі досліджуваних розчинів з інтервалом у 2–3 см.

У разі дослідження складних сумішей зручним виявляється горизонтальне розташування паперового диска. При цьому досліджувану речовину поміщають у центр паперового кружечка і туди ж краплями наносять розчинник. Таку хроматографію називають *радіальною* (рис. 6). Хроматографування проводять у щільно закритому ексікаторі або чашці Петрі при постійній температурі.

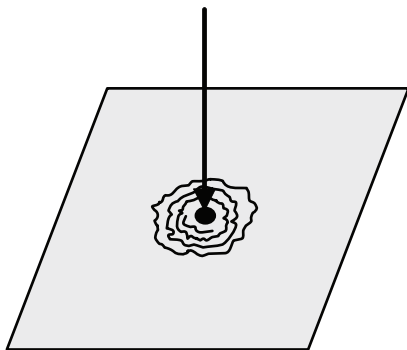


Рис. 6. Схема радіальної хроматографії

Одержання двовимірної хроматограми. Якщо за допомогою одного розчинника розділити складну суміш не вдається, то по-слідовно застосовують два розчинники, в яких компоненти аналізованої суміші мають різні коефіцієнти розподілу. Така хроматограма називається двовимірною. Для отримання двовимірної хроматограми застосовують квадратні листи паперу розміром 20×20, 30×30 або 40×40 см. На початку досліду краплю досліджуваного розчину наносять на лист паперу у його лівому кутку на відстані 5 см від країв (рис. 7, а).

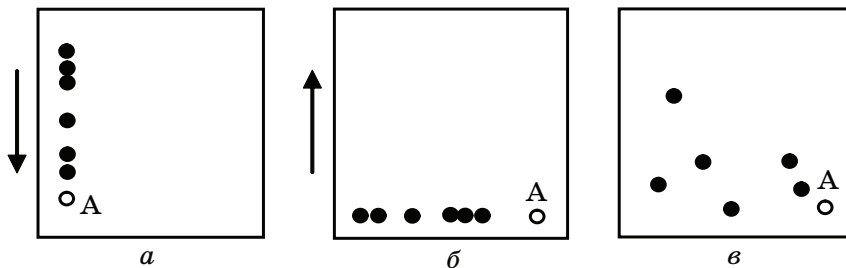


Рис. 7. Схема одержання двовимірної хроматограми:

а — хроматограма, що одержана після хроматографування у першому розчиннику; б — та ж хроматограма перед хроматографуванням у другому розчиннику; в — хроматограма, одержана після хроматографування у другому розчиннику

Після висушування утвореної плями папір поміщають в посудину для хроматографування, опускаючи нижній край листа в розчинник, і проводять хроматографування за висхідним методом. Після того, як фронт рухомої фази досягне верхнього краю паперу, хроматографування припиняють, папір висушують і повертають на 90 ° проти годинникової стрілки. Унаслідок цього місце нанесення краплі досліджуваного розчину А опиниться справа, а лінія, по якій відбувався підйом зон аналізованих речовин, — внизу (рис. 7, б). У такому положенні папір поміщають у другу посудину для хроматографування, опускають її нижній край в інший розчинник і хроматографують за висхідним методом. Після досягнення фронтом нової рухомої фази верхнього краю паперу хроматографування припиняють, папір висушують, а зони аналізованих речовин, що утворилися,

проявляють наперед вибраним розчином реагенту. Одержують двовимірну хроматограму (рис. 7, в).

Одержання електрофоретичної хроматограми. Успіх хроматографії на папері обумовлений не лише широким набором рідких фаз, але й можливістю застосовувати одночасну або послідовну дію на досліджувану суміш органічного розчинника і електричного поля. Такий вид хроматографії на папері одержав назву *електрофоретичної хроматографії*.

При одночасному проведенні хроматографування та електрофорезу паперовий лист просочують розчином електроліту та закріплюють між різнойменними електродами. Одночасно з подачею напруги на електроди від джерела постійного струму забезпечують рух уздовж паперу рухомого розчинника. Такий процес значно скорочує час розділення, проте виконання його пов'язане з деякими технічними труднощами. Тому доцільно проводити обидва процеси послідовно.

Електрофорез з подальшим хроматографуванням здійснюється таким чином. Хроматографічний папір просочують розчином якого-небудь леткого електроліту (наприклад, оцтової кислоти), наносять краплю аналізованої суміші і проводять електрофорез, підключаючи папір через електроди до джерела постійного струму (рис. 8).

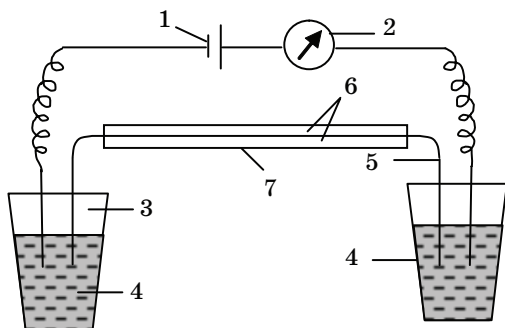


Рис. 8. Схема приладу для одержання електрофоретичних хроматограм при послідовному проведенні хроматографії та електрофорезу:

- 1 — джерело постійного струму; 2 — вольтметр; 3 — електрод;
- 4 — посудина з електролітом; 5 — папір; 6 — скляні пластинки;
- 7 — місце нанесення проби

Після здійснення електрофорезу папір виймають з приладу, висушують і хроматографують за методом висхідної або низхідної хроматографії. Електрофоретичне хроматографування доцільно застосовувати для розділення речовин, що знаходяться в аналізованому розчині у вигляді іонів.

Метод тонкошарової хроматографії (ТШХ) полягає в тому, що на одну сторону скляної пластинки наносять шар сорбенту, який може бути закріпленим або незакріпленим. При отриманні закріпленого шару сорбент закріплюють на склі фіксатором-гіпсом або крохмалем. На цей шар, також як на папір, наносять на лінію старту краплі аналізованої речовини. Край пластинки занурюють у систему розчинників нижче за лінію старту. Далі чинять як і у разі хроматографії на папері. Зараз промисловість випускає стандартизовані пластини для ТШХ «*Silufol*», «*Сорбфіл*» (алюмінієва фольга, вкрита тонким шаром силікагелю), що вирізняються високою якістю і компактністю.

Метод тонкошарової хроматографії набув значного поширення завдяки своїй *простоті і зручності розділення*. У порівнянні з паперовою хроматографією цей метод має низку переваг: простота розділення, підвищена чутливість, стійкість по відношенню до нагрівання і деяких реагентів, що руйнують папір тощо. Застосування найрізноманітніших сорбентів робить цей метод справді універсальним. Великий внесок у розвиток цього методу зробили наші вітчизняні вчені, його основоположники М.А. Ізмайлов та М.С. Шрайбер (1938). Цей метод широко застосовується в хімічних, біологічних, медичних, фармацевтичних та інших дослідженнях. Особливо успішно цей метод застосовується для розділення та аналізу лікарських речовин.

Осадкова хроматографія базується на різній розчинності в даному розчиннику утворених осадів. Особливістю осадкової хроматографії є процес утворення малорозчинних осадів, який обумовлює розділення речовин у порядку збільшення розчинності осадів. Осадкова хроматографія може бути виконана на колонці, папері та в тонкому шарі.

Колонки, що застосовуються в хроматографічному аналізі осадів, складаються з носія та осаджувача. Подрібнений носій

(силікагель, алюмінію оксид, барію сульфат) просочують розчином осаджувача. Осаджувачами є реагенти, що створюють малорозчинні осадки з речовинами, які піддають хроматографуванню.

Первинну хроматограму, одержану після безпосереднього пропускання досліджуваного розчину через колонку, рекомендують промити чистим розчинником. Якщо одержана осадкова хроматограма безбарвна або недостатньо забарвлена, то для виявлення речовин хроматограму проявляють.

Осадкову хроматографію застосовують для якісного і кількісного аналізу речовин, а також для їх розділення, виділення та концентрування.

Гель-хроматографія відрізняється від розглянутих методів механізмом розділення компонентів. У гель-хроматографії розділення відбувається за рахунок різних розмірів частинок речовин.

Техніка гель-хроматографування полягає в тому, що хроматографічну колонку заповнюють гранулами набряклого гелю (сефадекси, поліакриламід, полівінілбензостироли, пористе скло та ін.).

Ці гранули мають пори певного розміру, в які можуть проникати лише молекули меншого розміру.

При пропусканні через колонку суміші речовин розділення відбувається внаслідок того, що молекули, які мають в розчині великий розмір, або зовсім не проникають, чи проникають лише в частину пор гелю і вимиваються з колонки раніше, ніж менші молекули.

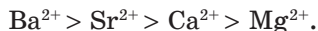
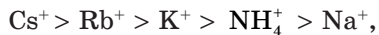
Методом *екслюзивної хроматографії* можна розділяти речовини з середньою молекулярною масою в діапазоні $10^2 \div 10^8$ г/моль. Цей метод хроматографії широко застосовується для дослідження, очищення, виділення полімерів, у т. ч. біополімерів.

Іонообмінна хроматографія ґрунтується на застосуванні іонообмінників (іонітів). Механізм цього процесу — хімічна взаємодія активних груп твердої фази з іонами у розчині.

При здійсненні іонообмінної хроматографії у верхню частину хроматографічної колонки, наповненої, наприклад, катіонітом у «водневій формі», вводиться суміш іонів, що розділяються. Для отримання компонентів у чистому вигляді

елювання проводять розчином хлороводневої кислоти. Реакційне вимивання з колонки різних іонів пов'язане із вже відомою вам закономірністю, тобто різною спорідненістю іонів до іоніту.

Приблизну закономірність сорбованості іонів із однаковою валентністю можна представити такими рядами:



Проте слід пам'ятати, що ці ряди не мають характеру стандартів і можуть змінюватися залежно від зовнішніх умов, наприклад, від природи кислоти, яку використовують для елювання.

Цей метод застосовується в аналітичній хімії для розділення і кількісного визначення іонів і органічних речовин. Так, альдегіди добре поглинаються сульфідними іонами і легко елюються розчином NaCl. Іони стрептоміцину здатні заміщати іони Na^+ у катіонітних колонках. Амінокислоти добре адсорбуються аніонами і можуть бути елюйовані розчином аміаку. При цьому в різних порціях елюату виявляються різні амінокислоти.

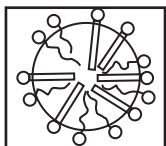
Електрохроматографія — варіант хроматографії, що полягає в розділенні заряджених частинок під дією електричного поля. Завдяки різній рухливості іонів відбувається їх розділення уздовж паперової смужки.

Флюїдна хроматографія — різновид газової хроматографії при підвищеному тиску газу-носія. При тиску вище за критичний газ перетворюється у легкорухому рідину. Такий підхід дозволяє об'єднати переваги газової і рідинної хроматографії.

Комплексні хроматографічні методи можна вважати самостійним напрямом. У них, як правило, газова хроматографія комбінується з різними хімічними і фізичними способами дослідження. Один із таких комплексних методів — *реакційна газова хроматографія* — поєднує в єдиній схемі аналізу хімічні перетворення аналізованих речовин з газовою хроматографією.

Методика видалення. Якщо перед колонкою поставити невелику трубку з реактивом, який взаємодіє з речовинами певного класу або з адсорбентом, який сильно утримує їх, то можна одержати дві хроматограми однієї і тієї самої проби: першу — при роботі на одній хроматографічній колонці, другу — при під'єднуванні до неї трубки. На другій хроматограмі будуть відсутні піки поглинених речовин, що дозволяє простіше її розшифрувати.

Більш детальне вивчення розглянутих та інших хроматографічних методів рекомендовано здійснити самостійно відповідно до наданого списку літератури.



РОЗДІЛ II. ФІЗИКОХІМІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

ЛЕКЦІЯ №1

**Загальна характеристика дисперсних систем,
методи їх одержання та очищення**

ЛЕКЦІЯ №2

**Молекулярно-кінетичні та оптичні властивості
дисперсних систем**

ЛЕКЦІЯ №3

Електричні властивості дисперсних систем

ЛЕКЦІЯ №4

**Стійкість і коагуляція ліофобних високодисперсних
(колоїдних) систем**

ЛЕКЦІЯ №5

Окремі класи дисперсних систем

ЛЕКЦІЯ №6

Колоїдні поверхнево-активні речовини

Лекція № 1

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ. МЕТОДИ ЇХ ОДЕРЖАННЯ ТА ОЧИЩЕННЯ

П л а н л е к ц і ї

1. Класифікація дисперсних систем.
 - 1.1. Класифікація за дисперсністю.
 - 1.2. Класифікація за агрегатним станом дисперсної фази та дисперсійного середовища (класифікація В. Оствальда).
 - 1.3. Класифікація за структурою (за взаємодією між частинками дисперсної фази).
 - 1.4. Класифікація за взаємодією між фазами.
2. Одержання дисперсних систем.
 - 2.1. Диспергаційні методи.
 - 2.2. Конденсаційні методи.
3. Очищення дисперсних систем.

Л і т е р а т у р а

Основна:

1. Фізична і колоїдна хімія : підруч. для фармац. вузів / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : Прапор : Вид-во УкрФА, 1999. — С. 262–269.
2. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. — М. : Высш. шк., 1990. — С. 365–370 ; 410–424.

Додаткова:

1. Фармацевтична енциклопедія. — 2-ге вид., перероб. і допов. — К. : Моріон, 2010. — 1632 с.

2. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. — М. : Химия, 1976. — С. 9–33 ; С. 223–259.

3. Фізична та колоїдна хімія. Лабораторний практикум : навч. посіб. для студ. вищ. фармац. навч. закл. / В.І. Кабачний, В.П. Колесник, Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : Вид-во НФаУ : Золоті сторінки, 2004. — С. 133–150.

4. Мchedlov-Петросян М.О. Колоїдна хімія / М.О. Мchedlov-Петросян, В.І. Лебідь, О.М. Глазкова, О.В. Лебідь ; за ред. М.О. Мchedlova-Петросяна. — Х. : ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2010. — 500 с.

1. Класифікація дисперсних систем

Дисперсні системи класифікують за різними ознаками: дисперсністю, агрегатним станом, структурою, міжфазною взаємодією.

1.1. Класифікація за дисперсністю

Дисперсність визначають як величину, обернену лінійному розміру частинки:

$$D = 1/a. \quad (1)$$

Для сферичних частинок a — їх діаметр, або довжина ребра частинки із формою куба. Розмірність D : $[D] = \text{м}^{-1}$.

Для характеристики ступеня роздрібненості використовують також величину питомої поверхні $S_{\text{пит}}$. Її знаходять як відношення поверхні частинки S до її об'єму V або маси m :

$$S_{\text{пит}} = S/V \text{ або } S_{\text{пит}} = S/m.$$

У першому випадку питому поверхню вимірюють у м^{-1} , у другому — у $\text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$.

Питому поверхню дисперсної системи неважко обчислити, якщо відомі розмір і форма частинок. Для систем, що містять кубічні частинки з ребром l , маємо:

$$S_{\text{пит}} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l}. \quad (2)$$

Для систем, що містять сферичні частинки з радіусом r , маємо:

$$S_{\text{пит}} = \frac{4\pi r^2}{(4/3\pi r^3)} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d}. \quad (3)$$

У загальному випадку:

$$S_{\text{пит}} = K \frac{1}{a} = KD, \quad (4)$$

де K — коефіцієнт пропорційності, що залежить від форми частинок.

Залежність питомої поверхні від розміру частинок дисперсних систем може бути наведена графічно. Крива $S_{\text{пит}} = f(a)$ (рис. 1) має вигляд рівносторонньої гіперболи, з чітко позначеними областями існування систем. Питома поверхня в молекулярних системах, наприклад в істинних розчинах, відсутня, оскільки молекули не мають поверхні в звичайному сенсі слова. Питома поверхня грубодисперсних систем невелика, і лише високодисперсні колоїдні системи мають сильно розвинену поверхню.

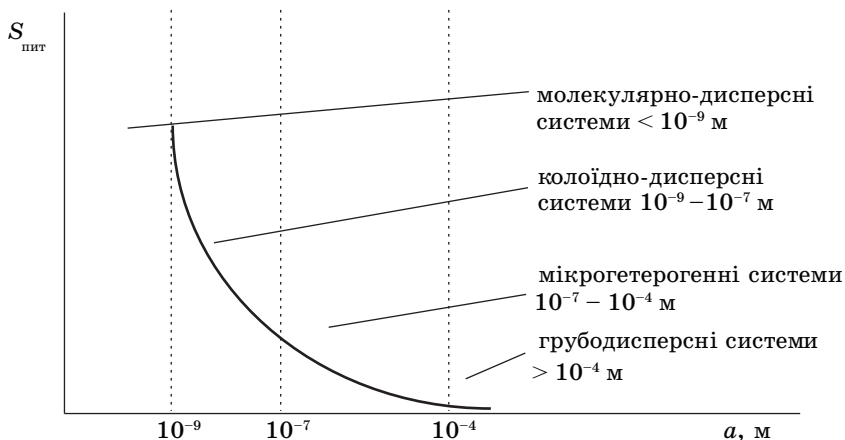


Рис. 1. Залежність питомої поверхні від розміру частинок дисперсної фази

1.2. Класифікація за агрегатним станом дисперсної фази та дисперсійного середовища (класифікація В. Оствальда)

Усі дисперсні системи можна розділити на дев'ять типів залежно від агрегатного стану дисперсної фази і дисперсійного середовища (табл. 1).

Проте практично можна реалізувати лише 8 комбінацій, оскільки гази за звичайних умов змішуються один з одним і утворюють гомогенну систему.

Таблиця 1

Типи дисперсних систем

Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Позначення системи	Приклади
Газ	Газ	Г/Г	Атмосфера землі
Рідина	Газ	Р/Г	Туман, хмари, аерозолі рідких ліків
Тверде тіло	Газ	Т/Г	Дим, пил, порошки, аерозолі твердих ліків
Газ	Рідина	Г/Р	Піни, газові емульсії
Рідина	Рідина	Р/Р	Емульсії (молоко, лікарські емульсії)
Тверде тіло	Рідина	Т/Р	Суспензії, ліозолі
Газ	Тверде тіло	Г/Т	Тверді піни, пемза, силікагель
Рідина	Тверде тіло	Р/Т	Перли, капілярні системи, гелі
Тверде тіло	Тверде тіло	Т/Т	Кольорове скло, мінерали, сплави

У колоїдній хімії всі системи, що відповідають колоїдному ступеню дисперсності, прийнято називати золями. Тому системи Р/Г і Т/Г мають загальну назву — аерозолі. Ця назва умовна, оскільки дисперсійним середовищем аерозолів може бути не тільки повітря, але й будь-який інший газ.

Системи з рідким дисперсійним середовищем, що позначаються Г/Р, Р/Р, Т/Р, називають ліозолями (від грец. *lios* — рідина). Залежно від природи середовища ліозолі поділяють на гідрозолі, алкозолі, бензозолі (дисперсійним середовищем є відповідно вода, спирт, бензол). Колоїдні системи, дисперсійним середовищем яких є органічна рідина, об'єднуються під однією назвою — органонолі. Мікрогетерогенні системи з твердою дисперсною фазою і рідким дисперсійним середовищем в колоїдній хімії називають суспензіями.

Класифікація В. Оствальда досить зручна і нині є найбільш загальноживаною. Проте вона має недолік — із зменшенням

розмірів частинок різниця в агрегатному стані дисперсної фази в різних колоїдних системах поступово згладжується. Тому Зігмонді спростив класифікацію Оствальда, прийнявши як класифікаційну ознаку лише агрегатний стан дисперсійного середовища. Таким чином, із восьми класів Оствальда за Зігмонді виходить три: з газовим, рідким та твердим дисперсійним середовищем.

1.3. Класифікація за структурою (за взаємодією між частинками дисперсної фази)

За цією ознакою дисперсні системи поділяють на два класи: вільнодисперсні і зв'язнодисперсні. До вільнодисперсних належать безструктурні системи (суспензії, емульсії, золі), в яких частинки дисперсної фази не зв'язані в одну суцільну сітку і здатні незалежно переміщуватися в дисперсійному середовищі під впливом броунівського руху або сили тяжіння. У зв'язнодисперсних системах частинки утворюють просторову структуру, тому вони не можуть вільно переміщуватися. До таких систем належать гелі, капілярно-пористі тіла або діафрагми, мембрани, драглі.

1.4. Класифікація за взаємодією між фазами

Взаємодія між дисперсною фазою і дисперсійним середовищем відбувається завжди, але не в однаковій мірі для різних систем. Існують дисперсні системи, для яких характерна сильна міжмолекулярна взаємодія фази з середовищем. Такі системи називають ліофільними (від грец. *lyo* — розчиняю і *phileo* — люблю). Сухий залишок ліофільної системи здатний спонтанно диспергувати в дисперсійному середовищі. До таких систем належать, наприклад, дисперсії деяких глин і поверхнево-активних речовин.

Якщо дисперсна фаза слабо взаємодіє з середовищем, то систему називають ліофобною (від грец. *phobos* — страх). У таких системах самочинного диспергування не відбувається. До них належать золі металів, галогенідів срібла, сульфиду миш'яку, тобто типові колоїдні розчини з яскраво вираженою гетерогенністю і високою дисперсністю.

2. Одержання дисперсних систем

Дисперсні системи можна одержати двома способами: подрібненням твердих і рідких речовин у відповідному середовищі або утворенням частинок дисперсної фази з окремих молекул, атомів або іонів. Відповідно до цього існують диспергаційні і конденсаційні методи одержання дисперсних систем.

2.1. Диспергаційні методи

До диспергаційних методів належать, насамперед, методи механічного подрібнення, в яких подолання міжмолекулярних сил і накопичення вільної поверхневої енергії відбувається за рахунок зовнішньої механічної роботи.

Подрібнення проводять в дробарках, жорновах і млинах різної конструкції та в інших апаратах, де тверді тіла подрібнюються, розтираються, розтискаються або розщеплюються, а рідкі взбовтуються, енергійно перемішуються або видавлюються в дисперсійне середовище під великим тиском. Найбільш поширені кульові млини. У порожнисті циліндри, частково заповнені металевими або фарфоровими кулями, завантажують подрібнюваний матеріал. При обертанні циліндра кулі перекочуються і падають, подрібнюючи завантажений матеріал.

Більш тонкого подрібнення досягають у колоїдних млинах. Суспензію або емульсію пропускають через вузьку щілину між ротором і статором. Під дією відцентрової сили виникають значні розриваючі зусилля і частинки дисперсної фази руйнуються.

Високої дисперсності можна досягти ультразвуковим і електричним диспергуванням. Диспергуюча дія ультразвуку пов'язана з кавітацією — утворенням і захопуванням порожнин у рідині. Захопування порожнин супроводжується виникненням кавітаційних ударних хвиль, які руйнують матеріал.

При електричному диспергуванні створюють вольтову дугу між електродами, вміщеними у дисперсійне середовище, один з яких виготовлений з металу, який диспергують. Розпилювання металу електрода в дузі, а також конденсація пари металу, яка утворюється при високій температурі, приводять до утворення колоїдних розчинів металів. Отже, електричний метод об'єднує у собі диспергування та конденсацію.

Для одержання стійких дисперсних систем диспергаційними методами до системи необхідно додавати третій компонент — стабілізатор. Стабілізаторами є іони електролітів, або поверхнево-активні речовини, додавання яких у систему сприяє утворенню на межі поділу частинка–середовище адсорбційних шарів іонного або молекулярного типу, що перешкоджають злипанню роздрібнених частинок та їх осадженню.

До диспергаційних методів відносять і *пептизацію* — хімічне диспергування. Свіжий осад, утворений при коагуляції колоїдного розчину, можна перевести у золь, обробляючи його пептизатором — розчинником, розчином електроліту або розчином поверхнево-активної речовини. Під час промивання осаду розчинником видаляються речовини, які сприяють агрегації частинок, тому останні переходять у розчин. При додаванні електроліту його іони адсорбуються на частинках осаду, надаючи їм однаковий заряд, унаслідок чого між ними виникають сили електростатичного відштовхування і відбувається процес дезагрегації. Поверхнево-активна речовина утворює на поверхні частинок адсорбційні шари, які захищають їх від злипання.

Отже, пептизацію лише умовно можна віднести до диспергаційних методів, бо насправді відбувається процес дезагрегації, а не диспергування.

2.2. Конденсаційні методи

Основу конденсаційних методів складають процеси, в результаті перебігу яких виникає нова фаза у гомогенному середовищі. Розрізняють *фізичну* і *хімічну* конденсацію.

До *фізичної* конденсації належать два методи: *конденсація з пари* і *заміна розчинника*.

Конденсація з пари. При пропусканні пари речовини у рідину внаслідок конденсації утворюється стійкий ліозоль. У газовому середовищі конденсацією пари різних речовин одержують аерозолі. Сумісною конденсацією пари речовин, що утворюють дисперсну фазу і дисперсійне середовище, на охолодженій поверхні були одержані гідро- і органозолі багатьох речовин (метод Рогінського та Шальникова).

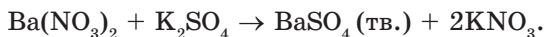
Метод заміни розчинника. Беруть тверду речовину, практично нерозчинну у воді, і готують досить концентрований або

насичений істинний її розчин в органічному розчиннику (наприклад, в етиловому спирті або в ацетоні). Одержаний розчин додають маленькими порціями (навіть краплями) до набагато більшого об'єму води. Взята речовина (внаслідок дуже малої розчинності у воді) за таких умов проведення процесу виділяється у вигляді високодисперсної фази, тобто утворюється *гідрозоль*. Наприклад, гідрозолі сірки, холестерину, каніфолі одержують, додаючи спиртові розчини цих речовин до води. Подібним чином можна приготувати органозолі.

Хімічні методи одержання золів ґрунтуються на конденсаційному виділенні нової фази, яка утворюється за рахунок перебігу хімічної реакції, з пересиченого розчину. Отже, концентрація речовини в розчині має перевищувати розчинність. Однак така умова є загальною як для утворення золю, так і звичайного осаду твердої фази. За теорією Веймарна, для одержання високодисперсної системи необхідно, щоб швидкість утворення зародків дисперсної фази набагато перевищувала швидкість росту кристалів. Практично це досягається шляхом додавання концентрованого розчину одного компонента до дуже розбавленого розчину іншого при інтенсивному перемішуванні. Необхідним є не лише досягнення потрібної дисперсності, але й фіксування цього стану за допомогою стабілізатора.

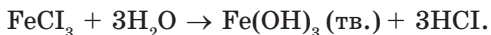
Дисперсні системи можна одержати за допомогою різних реакцій: подвійного обміну, гідролізу, відновлення, окиснення.

Реакції подвійного обміну. Цей метод найчастіше зустрічається на практиці. Наприклад, золь BaSO_4 утворюється за реакцією:



Слід зазначити, що для одержання золів за реакціями обміну один із реагентів необхідно брати в надлишку, тому що він буде стабілізатором. За цим методом можна одержати золі галогенідів срібла, золь берлінської лазурі, сульфиду миш'яку та ін. Реакції обміну дають можливість отримувати також органозолі.

Реакції гідролізу. Широко застосовуються для одержання золів гідроксидів металів:



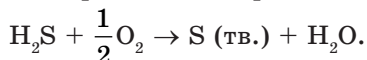
Гідролізом можна одержати також золі кремнієвої, вольфрамової та інших нерозчинних у воді кислот.

Реакції відновлення. При додаванні до розчину солі відновника іони металу втрачають заряд, а атоми металу агрегуються до колоїдних розмірів:



У деяких випадках процес відновлення здійснюють у присутності ліофільних колоїдів, які, адсорбуючись на поверхні частинок дисперсної фази, захищають їх від злипання. Прикладом застосування захисних колоїдів є одержання лікарських препаратів коларголу і протарголу.

Реакції окиснення. Прикладом може бути одержання золю сірки при окисненні сірководню за реакцією:



3. Очищення дисперсних систем

Одержані тим чи іншим способом дисперсні системи зазвичай містять надмірний надлишок електролітів, які дуже знижують стійкість системи. Для очищення системи від електролітів та інших низькомолекулярних домішок застосовують *діаліз* або *ультрафільтрацію*.

Діаліз полягає у вимиванні з дисперсної системи низькомолекулярних речовин водою або іншим розчинником (діалізатом) за допомогою напівпроникної мембрани, яка не пропускає частинки дисперсної фази. Діаліз відбувається тим швидше, чим більша різниця між кількістю домішок по обидва боки мембрани. Це досягається або частою зміною води, або безперервною подачею її до діалізатора (рис. 2).

Діаліз може бути значно прискорений при накладенні постійного електричного поля. Цей процес називається *електродіалізом*. Електродіалізатор (рис. 3) розділяється двома напівпроникними мембранами на три камери. У середню камеру вміщують дисперсну систему, а в бокові — воду з електродами. Під дією електричного поля відбувається перенесення катіонів із середньої камери в катодну камеру, а аніонів — в анодну камеру. При цьому розчин у середній камері очищується від домішок електролітів.

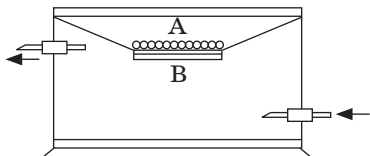


Рис. 2. Діалізатор:
 А — дисперсна система;
 В — дистильована вода

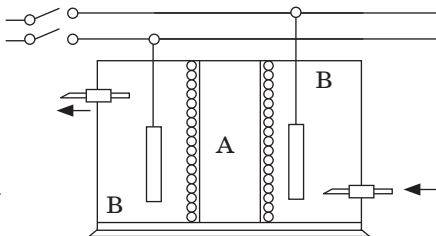


Рис. 3. Електродіалізатор:
 А — дисперсна система;
 В — дистильована вода

Ультрафільтрація — це фільтрування під розрідженням або підвищеним тиском через ультрафільтр, виготовлений з напівпроникної мембрани. Ультрафільтрація використовується не лише для видалення низькомолекулярних домішок, але й для концентрування систем. Застосування мембран з певним розміром пор дозволяє поділити дисперсну фазу на фракції за розмірами частинок і визначити ці розміри. Так були знайдені розміри деяких вірусів і бактеріофагів.

Нерідко застосовують комбіновані методи очищення. Прикладом поєднання діалізу з ультрафільтрацією є апарат «штучна нирка», призначений для тимчасової заміни функції нирок при гострій нирковій недостатності. Апарат підключають до системи кровообігу хворого, кров під тиском протікає між двома мембранами, які омиваються зовні фізіологічним розчином. З крові порівняно швидко видаляються шлаки — продукти обміну і розпаду тканин. Комбінацією ультрафільтрації та електродіалізу є електроультрафільтрація, яка застосовується для очищення і розділення білків.

Лекція № 2

МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

П л а н л е к ц і ї

1. Броунівський рух.
2. Дифузія.
3. Осмотичний тиск.
4. Седиментаційна стійкість та седиментаційний аналіз дисперсних систем.
5. Оптичні властивості дисперсних систем. Оптичні методи дослідження дисперсних систем.
 - 5.1. Ультрамікроскопія.
 - 5.2. Електронна мікроскопія.

Л і т е р а т у р а

Основна:

1. Фізична і колоїдна хімія : підруч. для фармац. вузів / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : Прапор : Вид-во УкрФА, 1999. — С. 269–285.
2. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. — М. : Высш. шк., 1990. — С. 370–396.

Додаткова:

1. Фармацевтична енциклопедія. — 2-ге вид., перероб. і допов. — К. : Моріон, 2010. — 1632 с.
2. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. — М. : Химия, 1976. — С. 33–81.

З. Мchedлов-Петросян М.О. Колоїдна хімія / М.О. Мchedлов-Петросян, В.І. Лебідь, О.М. Глазкова, О.В. Лебідь ; за ред. М.О. Мchedлова-Петросяна. — Х. : ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2010. — 500 с.

1. Броунівський рух

Попередня лекція була присвячена дисперсним системам, їх класифікації, методам одержання та очищення. Молекулярно-кінетична теорія вивчає закони спонтанного руху молекул. Деякі властивості розчинів зумовлені цим рухом — це осмотичний тиск, дифузія та ін. Чи характерні ці властивості для кінетичних одиниць дисперсних систем, які займають проміжне положення між практично нерухомими крупними тілами і безперервно рухомими молекулами?

У 1827 році англійський ботанік Р. Броун, спостерігаючи під мікроскопом водну суспензію квіткового пилку, помітив, що частинки пилку перебувають у стані безперервного хаотичного руху. Він не зміг пояснити природу цього явища, але встановив, що рух частинок пилку не послаблюється із часом, не залежить від зовнішніх джерел енергії і стає більш інтенсивним, з підвищенням температури. Такий рух частинок одержав назву «броунівського».

Експериментальні дослідження броунівського руху привели до висновку, що він має молекулярно-кінетичну природу, тобто виникає внаслідок зіткнення молекул середовища з частинками дисперсної фази. Якщо частинка велика, то імпульси, зумовлені ударами молекул розчинника, взаємно компенсуються. Але якщо розміри її незначні, то статистично завжди можливо, що за деякий час число ударів молекул або їх інтенсивність з одного боку будуть більшими, ніж з іншого, внаслідок чого частинка почне переміщуватися у напрямку рівнодіючої всіх сил. Внаслідок великого числа ударів частинка змінює напрямок руху дуже часто, до 10^{20} разів за секунду. Тому траєкторія її руху є ламаною лінією невизначеної конфігурації (рис. 1). На рисунку схематично показана проекція руху частинки на площині. Цю проекцію можна знайти, спостерігаючи броунівський рух однієї частинки в мікроскоп і реєструючи її положення в полі зору через рівні проміжки часу.

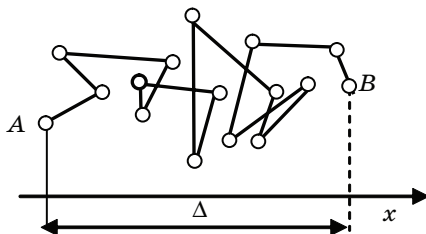


Рис. 1. Схема броунівського руху частинки

Зсувом частинки Δ називають відстань між проекціями початкової (А) і кінцевої (В) точок траєкторії на вісь зміщень (x) (рис. 1). Кількісною характеристикою броунівського руху є середній зсув частинки Δ . Його обчислюють як середню квадратичну величину:

$$\overline{\Delta} = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_3^2 + \dots + \Delta_n^2}{n}}, \quad (1)$$

де $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \dots$ — окремі проекції зміщення частинки за деякий проміжок часу Δt на вісь x, n — кількість таких проекцій, взятих для розрахунку. Зміщення однаково ймовірні як зліва направо, так і в протилежному напрямку.

Величина середнього зсуву частинки може бути точно обчислена на основі статистичних законів. Для сферичної частинки з радіусом r вона прямо пропорційна абсолютній температурі T , часу спостереження τ і обернено пропорційна коефіцієнту тертя $B = 6\pi\eta r$:

$$\overline{\Delta}^2 = b \frac{T\tau}{6\pi\eta r}. \quad (2)$$

Для коефіцієнта пропорційності b теорія Ейнштейна дає вираз $b = 2R / N_A = 2k$, отже:

$$\overline{\Delta}^2 = \frac{2RT\tau}{N_A 6\pi\eta r} \quad (3)$$

або

$$\overline{\Delta} = \sqrt{\frac{kT\tau}{3\pi\eta r}}, \quad (4)$$

де k — константа Больцмана, η — в'язкість середовища.

З рівняння (4) виходить, що Δ зменшується при зростанні r . Частинки з розміром $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ м тільки коливаються біля

будь-якого центру, а при більшому розмірі броунівський рух практично припиняється.

Рівняння Ейнштейна–Смолуховського містить величини, доступні для експериментального визначення. Результати, одержані для частинок різної природи і розмірів, показали дуже близьку відповідність виміряних і обчислених значень Δ і стали блискучим підтвердженням молекулярно-кінетичної теорії — доказом реальності існування молекул і статистичного характеру другого закону термодинаміки.

2. Дифузія

Спрямований броунівський рух можна розглядати як дифузіїю.

Дифузія — це самочинний процес вирівнювання концентрації частинок в об'ємі системи під впливом теплового руху. Дифузія необоротна і проходить до повного вирівнювання концентрацій.

Кількісні закономірності процесу дифузії виражаються першим законом Фіка:

$$dm = -DS \frac{dc}{dx} d\tau \quad \text{або} \quad m = -DS \frac{\Delta c}{\Delta x} \tau, \quad (5)$$

де m — маса речовини, що продифундувала за час τ , D — коефіцієнт дифузії, $-\frac{\Delta c}{\Delta x}$ — градієнт концентрації, S — площа перерізу, через який відбувається дифузія. Знак мінус означає, що дифузія спрямована у бік зменшення концентрації. Якщо $-\frac{\Delta c}{\Delta x} = 1$, $S = 1 \text{ м}^2$ і $\tau = 1 \text{ с}$, то $D = m$, тобто *коефіцієнт дифузії* дорівнює масі речовини, що продифундувала за одиницю часу через одиницю площі при градієнті концентрації, рівному одиниці. Розмірність D : $[D] = \text{м}^2 \text{с}^{-1}$.

Зв'язок між коефіцієнтом дифузії D з абсолютною температурою T , в'язкістю дисперсійного середовища η і радіусом частинок дисперсної фази r для сферичних частинок дається рівнянням Ейнштейна:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}. \quad (6)$$

Для частинок несферичної форми замість $6\pi\eta r$ беруть більш складні вирази, при цьому для несферичних частинок величина D менша, ніж для сферичних частинок рівної маси.

З рівняння (6) випливає, що коефіцієнт дифузії обернено пропорційний радіусу частинок. У зв'язку з цим у колоїдно-дисперсних системах, частинки яких значно більші за молекули, спостерігається дуже повільна дифузія.

Ми відзначали, що дифузія — це спрямований броунівський рух, тому між середнім зсувом частинки $\bar{\Delta}$ і коефіцієнтом дифузії існує співвідношення:

$$\bar{\Delta}^2 = 2D\tau \quad (7)$$

або

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2D\tau}. \quad (8)$$

Його використовують для визначення розміру частинок при ускладненні визначення D за рівнянням (6).

3. Осмотичний тиск

Достатньо пригадати, що при розділенні двох розчинів різної концентрації (або розчину і розчинника) напівпроникною мембраною виникає потік розчинника від розчину з меншою концентрацією до розчину з більшою концентрацією. Далі потік молекул розчинника урівноважується зустрічним градієнтом тиску, який називається осмотичним тиском.

Численні дослідження показали, що ультрамікрогетерогенні системи мають дуже малий осмотичний тиск, що пояснюється їх дуже малими концентраціями в порівнянні з істинними розчинами. Концентрацію ультрамікрогетерогенної системи можна виразити як відношення маси дисперсної фази ($m_{\text{заг}}$) до маси частинки (m_0) і об'єму системи, тобто $m_{\text{заг}}/(m_0V)$ є частинковою концентрацією. Тому рівняння Вант-Гоффа, що використовують для визначення осмотичного тиску істинних розчинів ($\pi = cRT$), можна записати

$$\pi = \frac{m_{\text{заг}}/m_0}{V \cdot N_A} RT = v \frac{RT}{N_A} = vkT. \quad (9)$$

Особливостями осмотичного тиску ліозолів порівняно з істинними розчинами є його мале значення і несталість. Мале

значення зумовлене низькою частинковою концентрацією розчинів, а несталість пов'язана зі спонтанною зміною розмірів частинок внаслідок їх агрегації або дезагрегації. Слід також зазначити, що осмотичний тиск ліозолів маскується або спотворюється присутніми електролітами. Повністю очистити ліозоль від електролітів неможливо без порушення його стійкості (див лекцію №4).

Для двох ультрамікрогетерогенних дисперсних систем, які перебувають при однаковій температурі, осмотичний тиск π_1 і π_2 розраховують за формулами:

$$\pi_1 = v_1 kT, \quad (10)$$

$$\pi_2 = v_2 kT. \quad (11)$$

Розділивши рівняння (10) на (11), маємо:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{v_1}{v_2}. \quad (12)$$

Отже, осмотичний тиск кожної ультрамікрогетерогенної дисперсної системи визначається величиною частинкової концентрації, а їх відношення — тільки відношенням частинкових концентрацій. Якщо системи однієї природи і мають однакову масову концентрацію $(m_{\text{заг}}/V)_1 = (m_{\text{заг}}/V)_2 = c$, а $m_0 = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho$, то відношення π_1/π_2 обернено пропорційне до кубу радіусів їх частинок:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{c / \left(\frac{4}{3} \pi r_1^3 \rho \right)}{c / \left(\frac{4}{3} \pi r_2^3 \rho \right)} = \frac{r_2^3}{r_1^3}. \quad (13)$$

Звідси випливає, що навіть невелика зміна дисперсності в системі викликає велику зміну осмотичного тиску.

4. СЕДИМЕНТАЦІЙНА СТІЙКІСТЬ ТА СЕДИМЕНТАЦІЙНИЙ АНАЛІЗ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Розглянемо броунівський рух частинок дисперсних систем у гравітаційному полі (полі земного тяжіння).

Якщо густина частинок дисперсної фази ρ більша за густину дисперсійного середовища ρ_0 , то під дією сили тяжіння частинки осідають або спливають (якщо $\rho < \rho_0$). Цей процес називають *седиментацією*. Осіданню частинок завжди протидіє броунівський рух, який прагне рівномірно розподілити частинки по всьому об'єму системи. Чим менші частинки, тим сильніше виявляється броунівський рух та дифузія. Якщо швидкість осідання і швидкість дифузії близькі, то в системі установлюється седиментаційно-дифузійна рівновага, яка характеризується певним рівноважним розподілом частинок за висотою. Цей розподіл описується рівнянням Лапласа–Перрена:

$$\ln \frac{v_1}{v_2} = \frac{mg(h_2 - h_1)(\rho - \rho_0)}{kT\rho}, \quad (14)$$

де v_1 і v_2 — частинкові концентрації на висоті h_1 і h_2 , m — маса частинки, T — температура, ρ і ρ_0 — густина частинок і середовища відповідно, k — константа Больцмана, g — прискорення сили тяжіння.

Рівняння (14) є окремим випадком універсального закону розподілу Больцмана, за допомогою якого вперше в історії науки вдалося знайти величину найважливішої константи молекулярно-кінетичної теорії — число Авогадро. На основі отриманих даних з розподілу частинок гумігуту за висотою в полі тяжіння, Перрен обчислив число Авогадро і знайшов для нього величину $6,82 \cdot 10^{23}$, близьку до тієї, що була отримана зовсім іншими методами.

Сьогодні метод підрахунку частинок на двох рівнях використовують для визначення маси і радіуса частинок. Наприклад, концентрацію частинок, які містяться на певній висоті в дисперсній системі після встановлення седиментаційно-дифузійної рівноваги, знаходять методом миттєвого фотографування через мікроскоп із сильним збільшенням ($\times 1200$ – 1800), що дозволяє спостерігати частинки порядку 1 мкм.

У дисперсних системах, в яких відсутня здатність до хаотичного руху частинок, останні завдяки дії сили тяжіння поступово осідатимуть, доки повністю не випадуть в осад.

Якщо рух потоку частинок у рідкому або газоподібному середовищі ламінарний і може бути описаний рівнянням Стокса, то вимірювання швидкості осідання (спливання) частинок дає можливість визначити розмір частинок. На сферичну частинку з радіусом r і густиною ρ , що вільно осідає в дисперсійному середовищі, густина якого ρ_0 і в'язкість η , діє сила тяжіння f , яка дорівнює власній вазі частинки:

$$f = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g. \quad (15)$$

Під впливом сили тяжіння частинка у в'язкому середовищі рухається рівномірно-прискорено. Водночас із силою тяжіння на частинку діє сила опору середовища F , яка за законом Стокса дорівнює:

$$F = 6\pi r \eta v, \quad (16)$$

де v — швидкість седиментації. Спочатку частинка рухається прискорено, бо при малих швидкостях сила тяжіння перевищує силу тертя. При збільшенні швидкості руху сила тертя зростає і в деякий момент урівноважує силу тяжіння, внаслідок чого частинка починає рухатися зі сталою швидкістю. Тоді:

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g = 6\pi r \eta v. \quad (17)$$

З рівняння (17) знаходимо швидкість седиментації:

$$v = \frac{2r^2 (\rho - \rho_0) g}{9\eta}. \quad (18)$$

Швидкість руху частинки можна знайти з відношення шляху h до часу τ , за який цей шлях був подоланий і підставивши дані в рівняння (18), обчислити радіус частинки:

$$r = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{\eta h / \tau}{(\rho - \rho_0) g}}. \quad (19)$$

Якщо в рівнянні (19) величина

$$\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g} = k = \text{const}, \quad (20)$$

тобто є величиною сталою для даної системи і умов досліду, то

$$r = k\sqrt{h/\tau}. \quad (21)$$

Рівняння (21) справедливе для частинок з розміром $10^{-7} \div 10^{-4}$ м.

Для прискорення осідання частинок дисперсних систем А.В. Думанський запропонував використовувати центрифугу, тобто замінити гравітаційне поле відцентровим. Пізніше шведський вчений Т. Сведберг сконструював ультрацентрифугу. У сучасних ультрацентрифугах кількість обертів досягає декілька тисяч за секунду, а відцентрове прискорення — мільйонів g . У конструкції ультрацентрифуги передбачена можливість спостереження за процесами осідання частинок під час обертання, наприклад, фотографування або вимірювання показника заломлення. Радіус частинок за швидкістю осідання в ультрацентрифузі визначають за рівнянням:

$$r = \sqrt{\frac{9 \ln(x_2/x_1)\eta}{2(\rho - \rho_0)w^2\tau}}, \quad (22)$$

де w — частота обертання (кутова швидкість), x_1 і x_2 — відстань частинок від осі обертання на початку досліду і через проміжок часу τ .

У наведеному рівнянні відношення $\ln(x_2/x_1)/w^2\tau$ для даної системи має стале значення і його називають константою седиментації:

$$S_{\text{сед}} = \ln(x_2/x_1)/w^2\tau. \quad (23)$$

Для сферичних частинок, які осідають у гравітаційному полі:

$$S_{\text{сед}} = 2r^2(\rho - \rho_0)/9\eta = v/g. \quad (24)$$

Величина, обернена константі седиментації, є мірою кінетичної стійкості дисперсної системи:

$$1/S_{\text{сед}} = g/v. \quad (25)$$

На практиці дисперсну систему характеризують розподілом частинок за розмірами і фракціями (вміст дисперсної фази в заданих інтервалах радіусів частинок). Такий аналіз полідисперсності одержав назву *седиментаційного аналізу*.

Він складається з одержання кривої седиментації, тобто залежності маси осаду m дисперсної фази, яка осіла за певний проміжок часу, від часу осадження τ . Для монодисперсної системи (з частинками одного розміру) така залежність є лінійною (рис. 2):

$$m = Q / H \nu \tau, \quad (26)$$

де Q — загальна маса дисперсної фази, H — початкова висота стовпа дисперсної системи.

Усі реальні дисперсні системи полідисперсні (частинки дисперсної фази мають різні розміри), тому швидкості осідання різні для різних фракцій: крупні частинки осідають швидше, малі — повільніше. Тому крива седиментації вигнута до осі ординат (рис. 3).

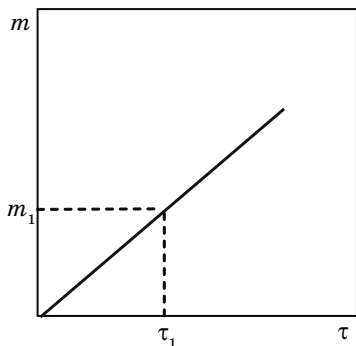


Рис. 2. Крива седиментації монодисперсної системи

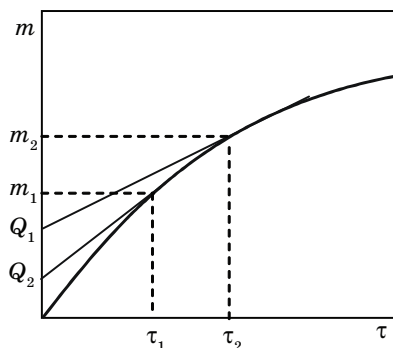


Рис. 3. Крива седиментації полідисперсної системи

Тангенси кута нахилу дотичних у даних точках кривої седиментації визначають швидкості седиментації відповідних фракцій частинок. Знаючи швидкість осадження частинок окремих фракцій, за рівнянням (19) можна розрахувати їх розміри (радіуси). Загальну кількість дисперсної фази, яка осіла до певного моменту часу τ_1 , можна виразити рівнянням:

$$m_1 = Q_1 + \left(\frac{dm}{d\tau} \right)_{\tau_1} \tau_1. \quad (27)$$

Величина Q_1 визначається відрізком, який відтинається на осі ординат дотичною до кривої седиментації в точці τ_1 , і характеризує масу частинок у фракції, які повністю випали в осад

до моменту часу τ_1 . Оскільки радіус частинок, які пройшли за час τ_1 всю висоту стовпа H дисперсної системи, $r_1 = \sqrt{\frac{9\eta H / \tau_1}{2(\rho - \rho_0)g}}$, то Q_1 — це маса частинок системи з $r \geq r_1$. Член $(dm/d\tau)_{\tau_1} \tau_1$ характеризує масу частинок з $r \leq r_1$, що осіли до моменту часу τ_1 . Зазвичай, визначають відносну масу частинок дисперсної фази, що осіли (у % від загального вмісту дисперсної фази в системі). У цьому випадку $m_{\max} = 100\%$, а величини Q_1, Q_2 є відсотковими вмістами фракцій з радіусами відповідно $r \geq r_1, r \geq r_2$ тощо. Таким чином можна збудувати інтегральну криву розподілу частинок за їх розмірами — залежність величини $Q\%$ від r . Загальний вигляд такої кривої наведено на рис. 4, а.

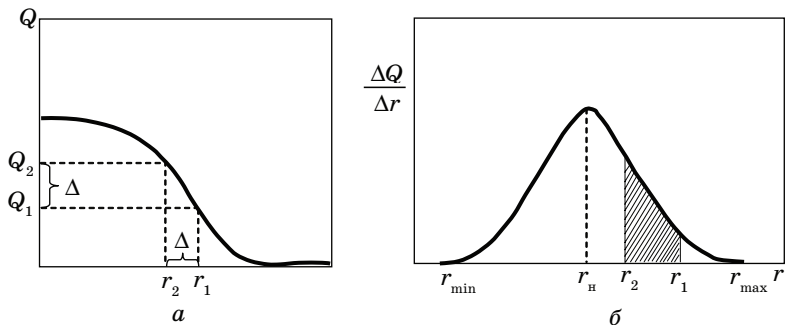


Рис. 4. Інтегральна (а) та диференціальна (б) криві розподілу частинок за радіусом

Інтегральна крива дозволяє визначити відсотковий вміст фракції. Наприклад, для фракції, яка містить частинки розміром від r_1 до r_2 , вона дорівнює $\Delta Q_1 = Q_2 - Q_1$.

Більш наочне уявлення про розподіл частинок у дисперсній системі за розмірами дає диференціальна крива розподілу, яка є залежністю $\Delta Q / \Delta r$ (гранично dQ/dr) від радіуса частинок r (рис. 4, б). Максимум на диференціальній кривій відповідає найбільш характерному для системи радіусу частинок.

Для проведення седиментаційного аналізу мікрогетерогенних систем використовують різного типу седиментометри, а у високодисперсних системах або системах з малою різницею густини частинок дисперсної фази і дисперсійного середовища

седиментацію проводять у відцентровому полі з використанням ультрацентрифуг.

Отже, короткий розгляд молекулярно-кінетичних властивостей дисперсних систем показує, що високодисперсні (ультрамікрогетерогенні) системи принципово не відрізняються від молекулярних розчинів. Їх властивості описуються загальними закономірностями, але виражені значно слабше, внаслідок малих величин частинкової концентрації. Властивості ж низькодисперсних (мікрогетерогенних) систем значно відрізняються від властивостей молекулярних розчинів: частинки цих систем нездатні до хаотичного теплового руху, в них не відбуваються дифузія і осмос.

5. Оптичні властивості дисперсних систем. Оптичні методи дослідження дисперсних систем

Характерні оптичні властивості дисперсних систем зумовлені гетерогенністю, що відрізняє їх відмінності від гомогенних істинних розчинів.

Розглянемо загальні закономірності проходження світла через дисперсні системи.

Якщо пучок світла падає на поверхню будь-якої частинки, лінійні розміри якої більші, ніж довжина хвилі падаючого на неї світла, відбувається відбивання світла за законами геометричної оптики. При цьому частина світла може проникати всередину частинки, зазнавати заломлення, внутрішнього відбивання та поглинання.

У випадку, коли частинки мають розміри менші за половину довжини хвилі падаючого світла, відбивання світла від площини частинки в певних напрямках не відбувається, а світло розсіюється за всіма напрямками, огинаючи частинки, які зустрічаються на його шляху (явище дифракції). Явище розсіювання світла при проходженні світлового пучка через рідке середовище, в якому зависли найдрібніші частинки, вперше спостерігав Тіндаль у вигляді конуса, який світиться (рис. 5). Це явище одержало назву *ефекту Тіндала*. Він також спостерігав характерне

блакитне світіння колоїдних розчинів на темному фоні при боковому освітленні. Це світіння було названо *опалесценцією*.

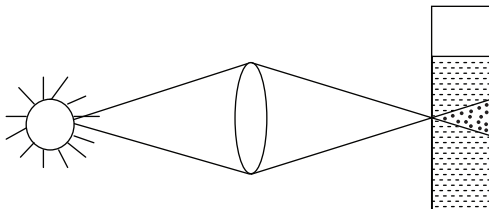


Рис. 5. Конус Тіндаля

Теорія розсіювання світла була розроблена англійським фізиком Релеєм (1871). Для систем з непровідними частинками сферичної форми, радіус яких менший за довжину хвилі падаючого світла, Релей вивів таке рівняння:

$$I_p = I_0 24\pi^3 \frac{vV^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2, \quad (28)$$

де I_p — інтенсивність розсіяного світла, I_0 — інтенсивність падаючого світла, n_1 і n_0 — показники заломлення дисперсної фази і дисперсійного середовища відповідно, V — об'єм частинки, v — частинкова концентрація, λ — довжина світлової хвилі.

Із рівняння Релея можна зробити такі висновки:

1. Інтенсивність розсіяного світла прямо пропорційна частинковій концентрації. Це використовують для визначення концентрації дисперсної системи, яка лежить в основі оптичного методу, — нефелометрії.

2. Інтенсивність розсіяного світла прямо пропорційна квадрату об'єму частинки, що використовують для визначення розмірів частинок дисперсної фази при оптичному методі — турбідиметрії.

3. Розсіювання світла знаходиться в прямій залежності від різниці квадратів показників заломлення дисперсної фази і дисперсійного середовища — тому світлорозсіювання буде тим більше, чим більша ця різниця.

4. Величина I_p обернено пропорційна λ^4 . Отже, розсіювання коротких хвиль (УФ, синіх) відбувається відносно більш інтенсивно, і це дозволяє пояснити забарвлення дисперсних систем.

Наприклад, якщо розглядати при боковому освітленні безбарвний золь (мастики, сірки та ін.), то він буде забарвлений у синій колір, тому що найбільше розсіюються короткі хвилі — блакитного і синього світла. Ці ж золі в прямому світлі мають жовто-червоний або червоний колір, що пов'язано з частковою втратою внаслідок розсіювання фіолетової частини спектра. Блакитний колір неба і червоний колір зорі пояснюються тими самими явищами.

Рівняння Релея справедливе лише для золів із діелектриків. У золів із частинками-провідниками, особливо металів, необхідно враховувати не лише розсіювання, але й поглинання (абсорбцію) світла.

Зупинимося детальніше на розгляді таких оптичних методів дослідження дисперсних систем, як *ультрамікроскопія та електронна мікроскопія*.

5.1. Ультрамікроскопія

Ультрамікроскопія від звичайної мікроскопії відрізняється тим, що досліджувана дисперсна система освітлюється збоку, а спостерігають розсіяне світло. Внаслідок цього частинки здаються цятками, які світяться на темному фоні, і розрізнявальна здатність мікроскопа різко підвищується, що дозволяє спостерігати частинки з діаметром до 2–3 нм.

Схема ультрамікроскопа наведена на рис. 6.

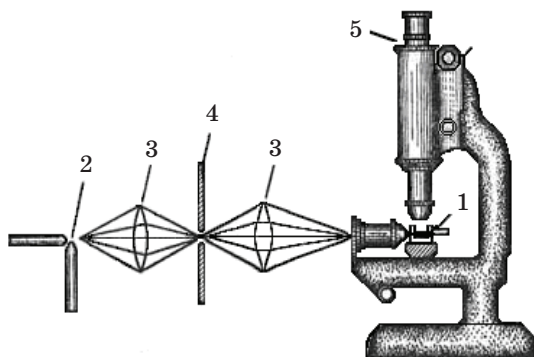


Рис. 6. Схема ультрамікроскопа:

1 – кювета; 2 – електрична дуга; 3 – лінзи; 4 – щілина; 5 – мікроскоп

Кювету 1 з колоїдним розчином, закріплену на предметному столику мікроскопа, освітлюють збоку інтенсивним пучком світла від електричної дуги 2, який проходить крізь лінзи 3. Між лінзами поміщена діафрагма 4 (щілина), яка дозволяє освітлювати в кюветі чітко визначений об'єм золю. Спостереження здійснюються через мікроскоп 5. При цьому на темному фоні видно цятки, які світяться і безперервно рухаються. Розмір частинок визначають у такий спосіб. Беруть золь з певною масовою концентрацією c г/л у виділеному об'ємі V розчину, підраховують число колоїдних частинок v . В одиниці об'єму число частинок $n = v/V$, маса окремої частинки $m = c/n = cV/v$, об'єм окремої частинки $V_0 = m/\rho = cV/v\rho$. Якщо частинка має форму сфери, то її об'єм $V_0 = \frac{4}{3}\pi r^3$. Прирівнюючи об'єми, маємо $\frac{4}{3}\pi r^3 = cV/v\rho$, звідки:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3cV}{4\pi v\rho}} \quad (29)$$

або

$$l = \sqrt[3]{\frac{cV}{v\rho}} \quad (30)$$

для частинок, що мають форму куба, де l — ребро куба.

5.2. Електронна мікроскопія

У мікроскопах особливої конструкції замість світлових променів використовують пучок швидких електронів. Потік електронів має одночасно і квантову, і хвильову природу. Довжина хвилі в цьому випадку складає 10^{-10} – 10^{-11} м, тобто співмірна з розміром атома. Це приводить до високої роздільної здатності і дає можливість безпосередньо бачити і фотографувати колоїдні частинки.

Наприкінці слід підкреслити, що використання оптичних властивостей високодисперсних систем мало виняткове значення не тільки для формування сучасних поглядів на природу колоїдних розчинів, але й дало експериментаторам методи спостереження за їх поведінкою, визначення концентрації, розмірів і форми частинок.

Лекція № 3

ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

П л а н л е к ц і ї

1. Утворення та будова подвійного електричного шару.
2. Будова колоїдної міцели.
3. Електрокінетичні явища.
4. Значення електрокінетичних явищ.

Л і т е р а т у р а

Основна:

1. Фізична і колоїдна хімія : підруч. для фармац. вузів / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : Прапор : Вид-во УкрФА, 1999. — С. 286–297.
2. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. — М. : Высш. шк., 1990. — С. 396–410.

Додаткова:

1. Фармацевтична енциклопедія. — 2-ге вид., перероб. і допов. — К. : Моріон, 2010. — 1632 с.
2. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. — М. : Химия, 1976. — С. 169–222 ; С. 240–244.
3. Фізична та колоїдна хімія. Збірник задач : навч. посіб. для студ. вищ. фармац. навч. закл. / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : Вид-во НФаУ : Золоті сторінки, 2001. — С. 136–157.
4. Фізична та колоїдна хімія. Лабораторний практикум : навч. посіб. для студ. вищ. фармац. навч. закл. / В.І. Кабачний,

В.П. Колесник, Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : Вид-во НФаУ : Золоті сторінки, 2004. — С. 150–153.

5. Мchedlov-Петросян М.О. Колоїдна хімія / М.О. Мchedlov-Петросян, В.І. Лебідь, О.М. Глазкова, О.В. Лебідь; за ред. М.О. Мchedlova-Петросяна. — Х. : ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2010. — 500 с.

6. Александров А.А. Метод микроэлектрофореза в физиологии / А.А. Александров. — Л. : Наука, 1983. — 148 с.

На попередній лекції ви ознайомилися з молекулярно-кінетичними та оптичними властивостями дисперсних систем і їх використанням для експериментального визначення найважливішої характеристики дисперсної системи — її дисперсності (через параметри r , m). Розглянемо електричні властивості дисперсних систем, які значною мірою визначають електрокінетичні явища та явища стабілізації і коагуляції дисперсних систем, а також електродні, мембранні, біологічні та інші процеси.

1. Утворення та будова подвійного електричного шару

Електричні властивості високодисперсних систем обумовлені наявністю на поверхні частинок дисперсної фази *подвійного електричного шару* (ПЕШ) іонів.

ПЕШ може утворюватися:

- 1) внаслідок вибіркової адсорбції одного з іонів електроліту, який міститься в розчині;
- 2) за рахунок поверхневої дисоціації функціональних груп;
- 3) за рахунок орієнтації полярних молекул на міжфазній межі.

Наприклад, при утворенні золю AgI за реакцією між AgNO_3 і KI на мікрочастинках AgI адсорбуються іони, які добудовують його кристалічну ґратку. Це іони, які входять до її складу (Ag^+ , I^-), або ізоморфні (Cl^- , Br^- , CNS^-). Якщо в надлишку нітрат срібла, то адсорбуватися будуть іони срібла. При цьому тверда фаза заряджається позитивно. Якщо в надлишку KI , то адсорбуються іони I^- (див. розділ «Фізикохімія поверхневих явищ»), і тверда поверхня заряджається негативно.

Утворення потенціалвизначаючого шару іонів внаслідок поверхневої дисоціації функціональних груп можна розглянути на прикладі утворення золю діоксиду кремнію. Поверхневі молекули SiO_2 взаємодіють з дисперсійним середовищем, утворюючи полікремнієву кислоту. Остання дисоціює:



при цьому іони H^+ переходять в рідку фазу, а іони SiO_3^{2-} , як міцніше зв'язані з поверхнею частинок, залишаються в твердій фазі. Отже у цьому випадку потенціалвизначаючими є SiO_3^{2-} -іони, а протиіонами — іони H^+ .

І нарешті, ще одним способом утворення потенціалвизначаючого шару є орієнтація полярних молекул на міжфазній межі. Наприклад, при одержанні водних емульсій вуглеводнів із використанням як стабілізатора звичайного мила, молекули стабілізатора орієнтовані на міжфазній межі таким чином, що вуглеводневі ланцюги спрямовані до дисперсної фази, а полярні групи — до води. У цьому випадку потенціалвизначаючими іонами є аніони жирних кислот з порівняно довгими вуглеводневими радикалами, а протиіонами — катіони лужного металу.

Іони протилежного знака потенціалвизначаючим (протиіони) в розглянутих нами прикладах K^+ , NO_3^- та H^+ , що знаходяться в дисперсійному середовищі, не можуть зосереджуватися тільки біля міжфазової поверхні, утворюючи моноіонний шар, а розсіюються на певній відстані. Перший шар (навіть декілька перших шарів) протиіонів притягаються до поверхні частинки під впливом електричного поля і поля адсорбційних сил. У результаті цього частина протиіонів утримується зарядженою поверхнею на молекулярній відстані, утворюючи плоский конденсатор, в якому спостерігається різке падіння потенціалу (рис. 1, 2). Цей шар називається *адсорбційним* шаром протиіонів (шар Гельмгольца), його товщина приймається рівною діаметра сольватованого протиіона. Решта протиіонів, необхідних для компенсації потенціалвизначаючих іонів, у результаті теплового розсіяння утворює *дифузний* шар (шар Гуї), в якому потенціал падає відносно поступово (рис. 2). Його приведену товщину визначають за рівнянням Гуї–Чепмена:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 R T}{2 F^2 I}}, \quad (1)$$

де ε — діелектрична проникність середовища, ε_0 — електрична стала, F — число Фарадея, I — іонна сила розчину.

λ за визначенням є відстанню від зарядженої поверхні, на якій електричний потенціал зменшується в e разів ($e = 2,718$), у порівнянні з φ_δ .

Сума зарядів дифузного та адсорбційного шарів дорівнює заряду іонів на твердій поверхні.

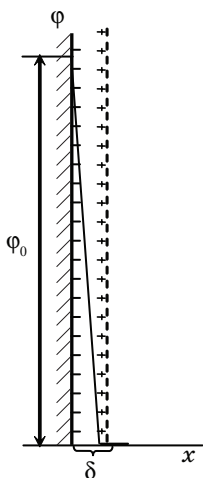


Рис. 1. Подвійний електричний шар Гельмгольца та відповідний стрибок потенціалу

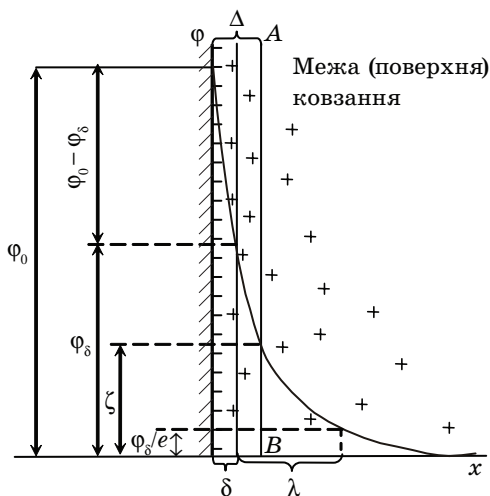


Рис. 2. Подвійний електричний шар та зміна в ньому потенціалу

Як видно з рис. 2, заряд твердої поверхні характеризує величину поверхневого потенціалу φ_0 , який експериментально визначають як електродний потенціал. Падіння потенціалу в ПЕШ складається з падіння потенціалу φ_δ у дифузній частині ПЕШ і різниці потенціалів $\varphi_0 - \varphi_\delta$ між потенціалвизначаючим і адсорбційним шаром. Отже, частина φ_δ -потенціалу дає значення електрокінетичного, або ζ (дзета)-потенціалу, який відповідає різниці

потенціалів між межею ковзання рідини АВ і глибиною розчину. Межа ковзання — це межа між нерухомою, зв'язаною з поверхнею, і рухомою частинами подвійного шару, тобто межа між частинкою, здатною до руху в електричному полі, і оточуючою рідиною. Електрокінетичний потенціал розраховують за експериментальними даними за рівнянням Гельмгольца–Смолуховського:

$$\xi = \eta u_0 / \varepsilon \varepsilon_0 E \quad (2)$$

або

$$\zeta = \eta \kappa v / \varepsilon \varepsilon_0 I, \quad (3)$$

де η — в'язкість середовища, u_0 — лінійна швидкість руху фаз, E — напруженість електричного поля, κ — питома електрична провідність середовища, v — об'ємна швидкість руху середовища, I — сила струму.

Ми розглянули будову ПЕШ на площині. Аналогічне явище спостерігається для сферичних частинок дисперсної фази вискодисперсних систем.

Уперше ідея утворення ПЕШ на межі розділу фаз гетерогенних систем була запропонована Квінке і далі розвинена Гельмгольцем. ПЕШ уявлявся аналогічним плоскому конденсатору, одна обкладка якого міститься в твердій фазі, а інша, що несе протилежний заряд, — міститься у розчині на дуже малій відстані від першої. Потенціал у такому ПЕШ, як і в конденсаторі, падає круто (по прямій). На рис. 1 наведена схема будови ПЕШ. Заштрихована частина являє тверду фазу, а незаштрихована — розчин. Позитивні та негативні іони, що утворюють ПЕШ, позначені відповідно через «+» і «-». На схемі показано падіння потенціалу зі збільшенням відстані x від поверхні твердого тіла. Загальний стрибок потенціалу в такому ПЕШ є в той же час і стрибком потенціалу між твердою фазою і розчином.

Значним кроком вперед стала теорія ПЕШ із дифузійним шаром протиіонів, запропонована Гуї (1910) і Чепменом (1913). Вони припускали, що протиіони не можуть бути зосереджені лише у міжфазній поверхні, утворюючи моноіонний шар, а розсіяні в рідкій фазі на деякій відстані від межі поділу. Ця структура ПЕШ визначається, з одного боку, дією електричного поля біля твердої фази, що прагне притягти еквівалентну кількість протилежно заряджених іонів якомога ближче до стінки, а з іншого

боку — тепловим рухом іонів, який прагне рівномірно розподілити їх по всьому об'єму рідкої фази. У безпосередній близькості від міжфазної межі переважає дія електричного поля. Зі збільшенням відстані від міжфазної межі сила цього поля поступово слабшає, і все сильніше проявляється розсіювання протиіонів подвійного шару в результаті теплового руху. Таким чином виникає рівноважний дифузний шар протиіонів. Потенціал за Гуї–Чепменом падає не лінійно, а по кривій у зв'язку з тим, що протиіони, які компенсують заряд стінки, розподілені нерівномірно. Падіння кривої крутіше у тих місцях, де більше компенсуючих протиіонів, і крива більш полого там, де компенсуючих протиіонів менше.

Теорія ПЕШ одержала подальший розвиток у роботах Штерна (1924), який врахував, що іони мають цілком певні розміри і центри їх не можуть підійти до поверхні твердої фази ближче, ніж на відстань одного іонного радіуса. При цьому тільки частина протиіонів утримується зарядженою поверхнею на відстані іонного радіуса, утворюючи гельмгольцівський плоский конденсатор. Залишок протиіонів розподілений у розчині дифузно у вигляді безперервного об'ємного заряду, з густиною, яка асимптоматично зменшується до нуля по мірі віддалення від поверхні всередину розчину. По-друге, Штерн показав, що формування шару протиіонів визначається не тільки електростатичною взаємодією із зарядженою поверхнею, але й адсорбцією.

Великий внесок у подальший розвиток теорії будови ПЕШ зробили праці зарубіжних (Т. Грехель, Д. Бокріс) та російських вчених (Б.Ф. Марков, А.І. Антропов, О.Н. Фрумкін, Б.В. Дерягін).

2. Будова колоїдної міцели

Розглянемо будову частинок дисперсної фази високодисперсних систем.

Це питання давно цікавило багатьох вчених. Так, Іордіс, Дюкло, Паулі (1902) на підставі вивчення хімічних методів одержання різних золів дійшли висновку, що колоїдна частинка, яка Дюкло була названа міцелою, є комплексною сполукою складної будови. Відповідно до їх уявлень, які можна назвати хімічною гіпотезою будови колоїдної частинки, міцела складається з порівняно інертного ядра і здатної до іонізації активної частини.

Разом з хімічною гіпотезою Панетом і Фаянсом (1914) був запропонований фізичний, або адсорбційний підхід до пояснення структури міцели. Згідно з цими уявленнями колоїдна частинка є ультрамікроскопічним кристалом, якому притаманна тенденція до зростання. Наприклад, кристал AgI , одержаний внаслідок реакції AgNO_3 з KI , узятим у надлишку, здатний добудовуватися за рахунок присутніх у розчині іонів йоду. Така добудова може тривати доти, доки цим іоном не будуть спаровані на кристалічній поверхні всі іони срібла, які лише і можуть взаємодіяти з йодид-іоном внаслідок різнойменності зарядів. Звідси легко побачити, що в результаті добудови на поверхні кристала утворюється подвійний електричний шар. При цьому потенціалвизначаючими іонами і будуть I^- -іони, а протиіонами — іони K^+ .

Важливо підкреслити, що як хімічна, так і фізична теорії будови міцели ведуть до одних і тих самих висновків, а саме, що іони електроліту (стабілізатора) перешкоджають подальшому зростанню кристала, надають йому заряд і тим самим сприяють агрегативній стійкості колоїдної системи.

Слід також зазначити, що хімічні і наведені вище адсорбційні уявлення далеко не завжди можна застосувати. Наприклад, при одержанні водних емульсій вуглеводнів із використанням як стабілізатора звичайного мила на поверхні крапель також утворюється ПЕШ. При цьому потенціалвизначаючими іонами є аніони жирної кислоти з порівняно довгими вуглецевими радикалами, а протиіонами — катіони лужного металу. Зрозуміло, що ніякого комплексоутворення або добудови кристалічної ґратки в цьому випадку немає, оскільки крапельки вуглеводню інертні та аморфні.

Узагальнюючи викладене, можна дійти висновку, що заряд колоїдної частинки завжди визначається спорідненими іонами стабілізатора, здатними добудовувати кристалічну ґратку або переважно адсорбуватися на поверхні частинки. Стабілізатором може бути будь-яка речовина, що має такі іони, незалежно від того, чи є вона однією з початкових речовин, взятих у надлишку під час утворення дисперсної фази (наприклад, KI при утворенні золю AgI), чи вона спеціально уведена в систему для її одержання (наприклад, мило при утворенні емульсії).

На підставі викладеного можна уточнити будову міцели різних золів і виразити цю будову спеціальними формулами.

Як приклад розглянемо міцелу золю AgI , що знаходиться в міжміцелярній рідині, що являє собою розчин KI . Враховуючи будову ПЕШ, що утворюється на поверхні частинок дисперсної фази, будову цієї міцели можна представити зображеною на рис. 3 схемою.

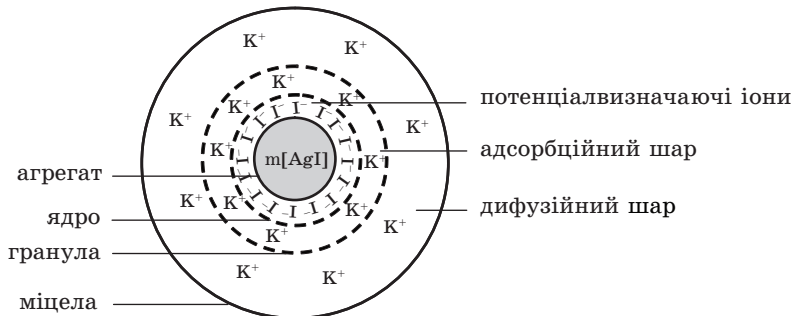


Рис. 3. Схема будови міцели ліофобного золю AgI

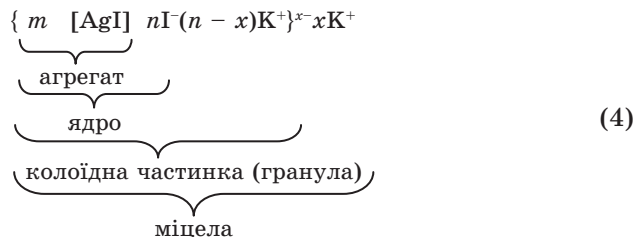
Усередині міцели знаходяться мікрористали важкорозчинного AgI , який містить у собі молекули AgI . Цю частину міцели за термінологією, запропонованою М.П. Песковим, називають *агрегатом*, оскільки вона завжди складається з агрегату атомів або молекул, що утворюють дисперсну фазу. На поверхні кристала знаходяться I^- -іони, що добудовують його і надають електричний заряд. Ці іони, як ми вже знаємо, є *потенціалвизначаючими*. Агрегат разом з адсорбованими на ньому потенціалвизначаючими іонами складає *ядро міцели*. При утворенні золю ядро може досягати різних розмірів, але збільшення ядра в тій чи іншій мірі може бути припинене створенням адсорбційного шару з іонів стабілізатора. Щоб одержати стійкий золь, необхідна велика швидкість адсорбції іонів, що випереджає швидкість росту ядра як за рахунок подальшої кристалізації, так і за рахунок агрегації з іншими аналогічними ядрами. Звідси випливає, що дисперсність і агрегативна стійкість золю залежить від співвідношення швидкостей усіх процесів, які приводять до утворення міцели.

Досить близько від ядра, в адсорбційному шарі, знаходиться деяка частина протиіонів (K^+), що міцно пов'язані електричними і адсорбційними силами з ядром. Вони в електричному полі рухаються спільно з ядром до анода. Ядро разом з частиною міцно пов'язаних з ним протиіонів називається *колоїдною частинкою*, або *гранулою*. На відміну від міцели, в цілому електронейтральної, колоїдна частинка (гранула) завжди має заряд (у даному випадку негативний).

Решта протиіонів (K^+), які необхідні для повної нейтралізації потенціалвизначаючих іонів, утворює дифузійний шар. Вони слабше зв'язані з ядром (діють електростатичні сили) і в електричному полі рухаються до катода.

Колоїдна частинка (гранула) разом з дифузійним шаром протиіонів і буде міцелою — структурною одиницею високодисперсних систем (ліозолів).

Склад (структуру) міцели можна представити зручною для написання формулою. Наприклад, склад міцели золю йодиду срібла, утвореного за умов надлишку йодиду калію, виражається формулою:



де m — число молекул йодиду срібла, що входить до складу агрегату, n — число потенціалвизначаючих іонів йоду, $(n-x)$ — число іонів калію в адсорбційному шарі, x — число іонів калію, що входять в дифузійний шар.

Потенціалвизначаючими іонами є йодид-іони, бо вони добудовують кристалічну решітку AgI і саме тому вони, а не іони калію утворюють потенціалвизначаючий шар. Заряд гранули $x-$ умовлений надлишком йодид-іонів у кількості x порівняно з числом іонів калію. Міцела електронейтральна, тому в дифузійному шарі міститься x іонів калію. Якщо потенціалвизначаючий іон дво- або тризарядний, то число однозарядних адсорбційних

протиіонів буде $2(n - x)$ або $3(n - x)$ і заряд гранули дорівнюватиме $2x$ або $3x$ з відповідним знаком. Наприклад, формула міцели золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$, якщо електролітом-стабілізатором є FeCl_3 , записується таким чином:

$$\left\{ m[\text{Fe}(\text{OH})_3] n\text{Fe}^{3+} 3(n - x)\text{Cl}^- \right\}^{3x+} 3x \text{Cl}^- \quad (5)$$

Схема будови міцели золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ зображена на рис. 4.

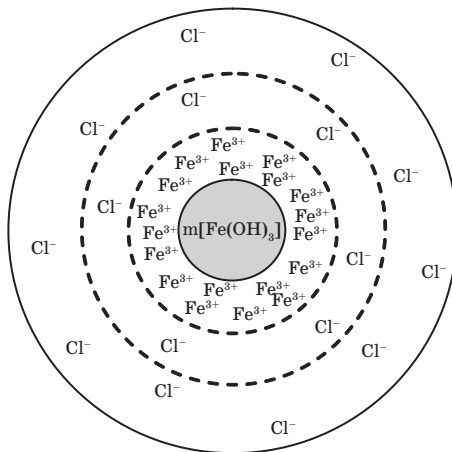
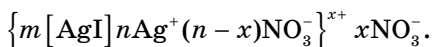


Рис. 4. Схема будови міцели золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$

При використанні схеми будови міцел і їх формул слід пам'ятати, що міцела ліозолу не є сформованою раз і назавжди, а може зазнавати різноманітних змін. Так, при введенні індиферентного електроліту в золь відбувається стискування дифузної частини ПЕШ, що призводить до зменшення діаметра (розміру) міцели. При цьому протиіони, що знаходяться в дифузному шарі, проникають за межу ковзання і в результаті $(n - x)$ зростає, а x зменшується. При введенні достатньої кількості індиферентного електроліту протиіони дифузного шару можуть повністю перейти в адсорбційний шар і колоїдна частинка (гранула) стане позбавленою заряду. ζ -Потенціал буде дорівнювати нулю, що відповідає ізоелектричному стану системи, тобто такому стану системи, коли швидкість електрофорезу (або електроосмосу) стає рівною нулю. При цьому, наприклад, міцела золю AgI , для

якої стабілізатором є KI, матиме склад: $m[\text{AgI}]n\text{I}^{-}n\text{K}^{+}$. Крім того, при введенні індиферентного електроліту з протиіоном, відмінним від протиіону міцели, відбувається обмін протиіонів.

При введенні в золь електроліту, один з іонів якого здатний добудовувати кристалічну ґратку агрегата, може змінитися число потенціалвизначаючих іонів і навіть один потенціалвизначаючий іон може замінитися іншим, тобто відбудеться перезарядка, наприклад, при уведенні надлишку AgNO_3 до негативного золю AgI , стабілізованого KI, утворюються колоїдні міцели з позитивним зарядом гранули:



3. Електрокінетичні явища

Наявність у частинок дисперсної фази електричного заряду виявляється в низці так званих електрокінетичних явищ.

У 1808 році професор Московського університету Ф.Ф. Рейсс провів два цікавих експерименти, які лягли в основу дослідження електричних властивостей дисперсних систем. У першому досліді (рис. 5) він у шматок сирій глини занурив дві скляні трубки, заповнив їх водою і помістив у них електроди. При пропусканні постійного електричного струму частинки глини відривалися з поверхні глини та переміщувалися до позитивно зарядженого електрода. Явище спрямованого переміщення частинок дисперсної фази в електричному полі називають *електрофорезом (катафорезом)*.

Механізм електрофорезу полягає в тому, що під дією електричного поля подвійний шар іонів розривається на межі ковзання, частинка набуває заряду і рухається до протилежно зарядженого електрода (рис. 6), протиіони дифузного шару рухаються у протилежний бік.

Швидкість електрофорезу залежить від величини електрокінетичного (ζ -дзета) потенціалу і визначається рівнянням Гельмгольца–Смолуховського:

$$u_0 = \epsilon_0 \epsilon E \zeta / \eta, \quad (6)$$

де u_0 — лінійна швидкість руху фаз, ϵ — діелектрична проникність середовища, ϵ_0 — електрична стала, що дорівнює $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$, E — напруженість електричного поля, ζ — електрокінетичний потенціал, η — в'язкість середовища.

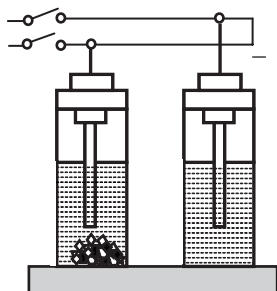


Рис. 5. Схема експерименту Рейсса з електрофорезу

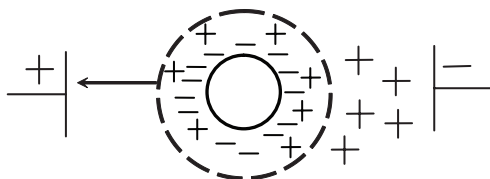


Рис. 6. Схема руху частинок при електрофорезі

Швидкість руху дисперсної фази, віднесена до одиниці напруженості електричного поля, називається *електрофоретичною рухливістю* і визначається рівнянням:

$$u_{\text{ефр}} = \frac{u_0}{E} = \frac{h}{\tau E} = \frac{hl}{\tau V} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \zeta}{\eta}, \quad (7)$$

де h — шлях, пройдений дисперсною фазою (частинкою) за час τ , l — відстань між електродами, V — прикладена різниця потенціалів.

Частіше рівняння Гельмгольца–Смолуховського записують щодо ζ -потенціалу:

$$\zeta = \frac{hl\eta}{\varepsilon \varepsilon_0 \tau V}. \quad (8)$$

Експериментально електрофорез досліджують шляхом спостереження за переміщенням окремих частинок в електричному полі за допомогою мікроскопа (мікроелектрофорез), або за переміщенням межі поділу колоїдна система–дисперсійне середовище до одного із електродів (макроелектрофорез) (рис. 7). Останній метод називається *методом рухомої межі*.

У другому досліді (рис. 8) Ф. Рейсс заповнив середню частину U-подібної скляної трубки товченим кварцем, налив води, занурив електроди і пропустив сталий електричний струм. Через деякий час рівень води в коліні з негативно зарядженим електродом підвищився, а в другому коліні — знизився. Рух рідини відбувався доти, доки не встановлювалась певна різниця рівнів рідини в U-подібній трубці. Явище спрямованого переміщення

дисперсійного середовища відносно нерухомої дисперсної фази в постійному електричному полі одержала назву *електроосмосу*.

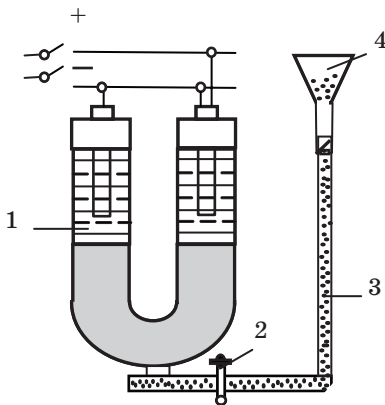


Рис. 7. Схема приладу для проведення електрофорезу:

- 1 — U-подібна трубка; 2 — кран;
3 — гумовий шланг; 4 — скляна лішка

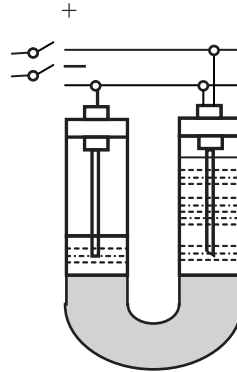


Рис. 8. Схема експерименту Рейсса з електроосмосу

Механізм електроосмосу можна пояснити так. На внутрішній поверхні капілярів мембрани внаслідок поверхневої дисоціації функціональних груп, наприклад, SiONa утворюється подвійний електричний шар. При накладенні електричного поля дифузний шар протиіонів по межі ковзання рухається паралельно нерухомому адсорбційному шару (рис. 9) до електрода відповідного знака, при цьому з ним рухається і певна частина дисперсійного середовища, тому що між гідратною оболонкою іона і оточуючою рідиною діють сили молекулярного тертя.

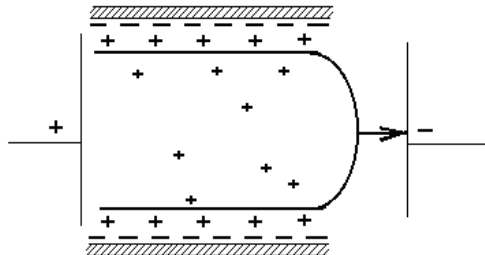


Рис. 9. Схема руху рідини при електроосмосі

Швидкість руху дисперсійного середовища, віднесена до одиниці напруженості електричного поля, називається *електроосмотичною рухливістю* і визначається:

$$u_{\text{еор}} = \frac{u_0}{E} = \frac{v}{SE} = \frac{vl}{SV} = \frac{vl}{SIR} = \frac{v\kappa S}{SI\eta} = \frac{v\kappa}{I} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \zeta}{\eta}, \quad (9)$$

де v — об'ємна швидкість течії середовища ($v = u_0 S$), S — площа поперечного перерізу капілярів, I — сила струму, R — електричний опір, κ — питома електрична провідність середовища.

У цьому випадку ζ -потенціал обчислюють за рівнянням:

$$\zeta = \frac{\eta \kappa v}{\varepsilon \varepsilon_0 I}. \quad (10)$$

Експериментально електроосмос досліджують за перенесенням рідини через мембрану (капілярно-пористі матеріали, діафрагма) до одного з електродів за деякий час t (рис. 10).

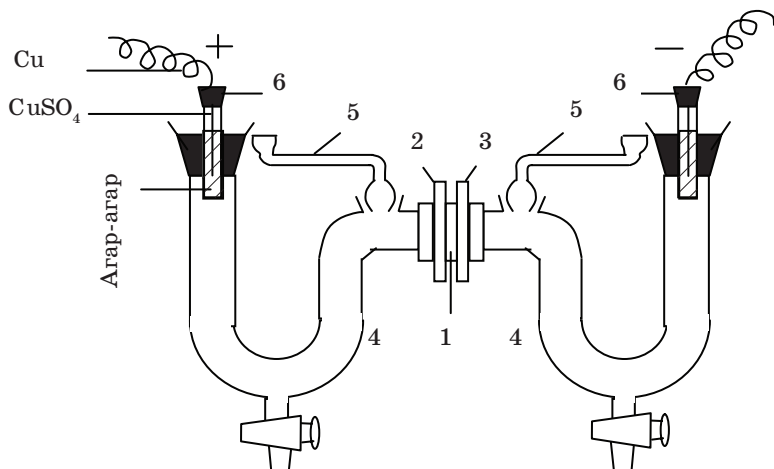


Рис. 10. Схема приладу для проведення електроосмосу:

- 1 — пориста діафрагма; 2, 3 — фланці; 4 — симетричні посудини;
5 — відлікові трубки; 6 — електроди

Об'ємну швидкість електроосмотичного перенесення рідини розраховують із відношення: $v = V/\tau$, де V — об'єм дисперсного середовища, перенесений за час τ .

У 1859 році Квінке відкрив явище, протилежне електроосмосу — від протікання під тиском рідини через пористу

мембрану виникала різниця потенціалів (рис. 11, а), яку назвали *потенціалом протікання*.

Це явище зумовлене наявністю ПЕШ на межі поділу фаз. При протіканні під тиском рідини через пористу діафрагму відбувається деформація ПЕШ й іони дифузного шару зміщуються в напрямку потоку рідини. Внаслідок цього руху зарядів вздовж межі виникає різниця потенціалів на кінцях капілярів діафрагми. Потенціал протікання обчислюють за рівнянням:

$$U_{\pi} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \zeta p}{\eta_{\kappa}}, \quad (11)$$

де p — тиск, який обумовлює протікання рідини.

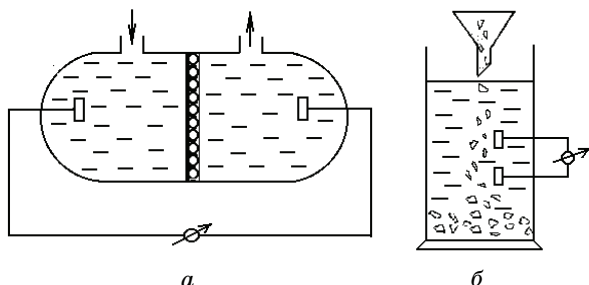


Рис. 11. Схема експериментів Квінке з потенціалу протікання (а) та Дорна з потенціалу седиментації (б)

Дорн у 1878 році виявив, що при осіданні суспензії кварцу (скляного намиста) під дією сили тяжіння виникає різниця потенціалів між рівнями різної висоти (рис. 11, б) — *потенціал седиментації*.

При осіданні дисперсних частинок під дією сили тяжіння подвійні електричні шари, які оточують частинку, деформуються за рахунок тертя об шари рідини. Внаслідок цього іони дифузного шару відстають від частинок, що рухаються, і по висоті осідання виникає різниця потенціалів.

Потенціал седиментації визначають за рівнянням:

$$U_c = \frac{\zeta \varepsilon_0 \varepsilon \varphi (\rho - \rho_0) g}{\eta_{\kappa}}, \quad (12)$$

де ρ і ρ_0 — густина дисперсної фази і дисперсійного середовища відповідно, g — прискорення сили тяжіння, φ — об'ємна доля

дисперсної фази, що для сферичних частинок радіусом r і кількістю n в одиниці об'єму дорівнює $\frac{4}{3}\pi r^3 n$.

5. Значення електрокінетичних явищ

Насамперед зазначимо, що після відкриття електрокінетичних явищ вдалося показати, що ζ -потенціал є найважливішим фактором стійкості для багатьох дисперсних систем. Зміна стійкості таких систем відбувається симбатно зі зміною ζ -потенціалу.

Дослідження електрофорезу відкрили можливість для характеристики складних природних білків (їх фракційного складу), характеристики ензимів, вірусів, бактерій, формених елементів крові, латексів тощо. Нині електрофорез є фармакопейним методом визначення ступеня чистоти антибіотиків, вітамінів та інших лікарських речовин. За його допомогою лікарські препарати вводять в організм людини. Широке застосування знайшов електрофорез на папері, в агаровому або крохмальному гелі, для розділення й виділення різних лікарських та біологічно активних речовин. Електрофорез (фронтальний) — це єдиний спосіб прямого визначення абсолютної електрофоретичної рухливості іонів. Компоненти розчину, наприклад плазми крові, мають різні рухливості і тому при тривалому електрофорезі просторово розділяються. Одержані таким чином електрофореграми успішно використовуються як для діагностики захворювань, так і для контролю за їх перебігом.

Явище електроосмосу використовується у фізіологічних експериментах для введення речовин через мікроелектрод усередину окремої клітини.

Дослідження ζ -потенціалу на межі тверда фаза–рідина за допомогою електроосмосу або потенціалу протікання дозволили зробити важливі висновки про стан поверхні різних твердих тіл. Зокрема, для різних бентонітів було показано, що характер обміну іонів на поверхні, а також інші важливі властивості, пов'язані з наявністю певного заряду на поверхні частинок.

Електрофорез та електроосмос знайшли різноманітні технічні застосування.

Електрофорез застосовують:

а) для покриття різних металевих поверхонь тонким шаром каучуку із латексу. Негативно заряджені частинки латексу рухаються до анода, яким є металева поверхня, і осаджуються на ньому більш чи менш товстим шаром;

б) на виробництвах, де є шкідливі дими та пил, а також для утилізації цінних відходів виробництва вживають електрофільтри. Для цього в димові трубки вставляють металеві стрижні, заряджені негативно до потенціалу в десятки тисяч вольт, внаслідок чого заряджені тверді частинки диму і пилу осідають на внутрішню поверхню труб. Таким чином газу очищається від домішок.

Електроосмос використовують для вирішення низки технічних завдань:

а) для електроосмотичного видалення води із насичених нею твердих роздібнених тіл, особливо в тих випадках, коли одного тиску недостатньо для зневоднення матеріалів;

б) для просочення пористих матеріалів розчином речовин, що збільшують якість цих матеріалів, та ін.

Лекція № 4

СТІЙКІСТЬ І КОАГУЛЯЦІЯ ЛЮФОБНИХ ВИСОКОДИСПЕРСНИХ (КОЛОЇДНИХ) СИСТЕМ

П л а н л е к ц і ї

1. Кінетична та агрегативна стійкість дисперсних систем.
2. Фізична теорія стійкості Дерягіна–Ландау–Фервея–Овербека (теорія ДЛФО).
3. Коагуляція золів електролітами. Правила коагуляції, кінетика коагуляції.
4. Коагуляція золів сумішами електролітів.
5. Колоїдний захист.

Л і т е р а т у р а

Основна:

1. Фізична і колоїдна хімія : підруч. для фармац. вузів / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : Прапор : Вид-во УкрФА, 1999. — С. 298–307.
2. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. — М. : Высш. шк., 1990. — С. 424–440.

Додаткова:

1. Фармацевтична енциклопедія. — 2-ге вид., перероб. і допов. — К. : Моріон, 2010. — 1632 с.
2. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. — М. : Химия, 1976. — С. 259–305.

3. Фізична та колоїдна хімія. Лабораторний практикум : навч. посіб. для студ. вищ. фармац. навч. закл. / В.І. Кабачний, В.П. Колесник, Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : Вид-во НФаУ : Золоті сторінки, 2004. — С. 146–150.

4. Мchedlov-Петросян М.О. Колоїдна хімія / М.О. Мchedlov-Петросян, В.І. Лебідь, О.М. Глазкова, О.В. Лебідь ; за ред. М.О. Мchedlova-Петросяна. — Х. : ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2010. — 500 с.

1. Кінетична та агрегативна стійкість дисперсних систем

На минулій лекції ми розглянули електричні властивості дисперсних систем і довели, що вони зумовлені наявністю на поверхні частинок дисперсної фази подвійного електричного шару. Знання будови подвійного електричного шару було використано для пояснення будови міцели — структурної одиниці ліофобних золів.

Сьогодні ми розглянемо питання стійкості і коагуляції ліофобних високодисперсних (колоїдних) систем.

Питання про стійкість дисперсних систем, тобто збереження системою незмінного складу та основних властивостей, і чинників, що викликають її порушення, є одним із центральних питань в колоїдній хімії як через великий теоретичний інтерес, так і внаслідок того виняткового значення, яке воно має для медицини, біології, фармації та інших галузей знань.

Уже зазначалося, що дисперсні системи — це системи з високорозвиненою поверхнею дисперсної фази, які мають великий запас вільної поверхневої енергії, що і зумовлює їх нестійкість. У таких системах з тією чи іншою швидкістю проходять самочинні процеси, які призводять до зменшення поверхні поділу між дисперсною фазою і дисперсійним середовищем, тобто до укрупнення частинок і зменшення їх числа в одиниці об'єму. Укрупнення частинок дисперсної фази досягається в результаті *ізотермічної перегонки*, тобто розчинення дрібніших і зростання крупніших частинок або за рахунок злипання (злиття) частинок. Залежно від природи системи і концентрації дисперсної фази, цей процес може закінчуватися або осадженням

(спливанням) частинок, або структуроутворенням, тобто повним руйнуванням дисперсної системи.

М.П. Песков (1922) запропонував розрізняти два види стійкості дисперсних систем: *кінетичну* (або *седиментаційну*) та *агрегативну*.

Кінетична стійкість проявляється у збереженні рівномірного розподілу частинок в об'ємі, тобто у протистоянні дії сили тяжіння. Основною умовою цієї стійкості є висока дисперсність і участь частинок дисперсної фази у броунівському русі. Осіданню частинок завжди протидіє броунівський рух, який прагне рівномірно розподілити частинки в системі. У результаті броунівського руху, з одного боку, і дії сили тяжіння, з іншого, в системі встановлюється седиментаційно-дифузійна рівновага. Якщо вона така, що основна маса частинок дисперсної фази за порівняно короткий час осідає чи спливає, то система називається кінетично *нестійкою*. Якщо ж частинки дисперсної фази в основному залишаються розподіленими в об'ємі дисперсійного середовища, то система називається кінетично *стійкою*.

Агрегативна стійкість характеризується здатністю системи протидіяти злипанню частинок і тим самим утримувати певний ступінь дисперсності в цілому та індивідуальність дисперсної фази. До факторів, які зумовлюють агрегативну стійкість, належать:

- *електростатичний* — електростатичне відштовхування частинок, пов'язане з наявністю на поверхні частинки подвійного електричного шару іонів;

- *адсорбційно-сольватний* — утворення на поверхні частинок сольватних шарів із молекул дисперсійного середовища або молекул стабілізатора, які перешкоджають їх злипанню;

- *структурно-механічний* — утворення на поверхні частинок захисних шарів (плівок) із колоїдних поверхнево-активних або високомолекулярних речовин, що мають пружність і механічну міцність.

Агрегативна і седиментаційна стійкість дисперсних систем безпосередньо пов'язані між собою. Доки дисперсна система зберігає агрегативну стійкість, вона стійка і седиментаційно. Втрата агрегативної стійкості призводить до агрегування частинок і, як наслідок, система втрачає седиментаційну стійкість.

2. Фізична теорія стійкості Дерягіна–Ландау–Фервея–Овербека (теорія ДЛФО)

У реальних дисперсних системах стійкість забезпечується дією декількох факторів одночасно і визначається результатом дії між частинками дисперсної фази двох протилежно направлених сил. З одного боку діють сили притягання, або атракційні сили, під впливом яких відбувається злипання (злиття) частинок, що здійснюють броунівський рух, з іншого — діють сили відштовхування, які перешкоджають зближенню частинок та їх з'єднанню. Сили притягання носять характер молекулярної взаємодії (ван-дер-ваальсових сил). Сили відштовхування визначаються електричною взаємодією між іонами подвійних електричних шарів, що оточують кожен частинку. Результуюча цих двох сил — притягання і відштовхування й зумовлює більшу чи меншу стійкість системи.

Можливість кількісно розрахувати сумарну енергію взаємодії двох частинок дає сучасна фізична теорія стійкості колоїдних систем, яку розробили Б.В. Дерягін і Л.Д. Ландау (1937), Е. Фервей і Я. Овербек (1941). За першими літерами прізвищ авторів теорія отримала назву *теорії ДЛФО*, згідно з якою:

$$U = U_{\text{в}} + U_{\text{п}} = B \cdot e^{-\kappa h} - \frac{A}{h^2}, \quad (1)$$

де U — сумарна енергія взаємодії частинок, $U_{\text{в}}$ — енергія відштовхування, $U_{\text{п}}$ — енергія притягання, B — множник, що залежить від значення електричних потенціалів ПЕШ, властивостей середовища, температури, e — основа натурального логарифма, κ — величина, обернена приведеній товщині дифузійного шару, h — відстань між частинками, A — константа молекулярних сил притягання (константа Гамакера).

На рис. 1 ці енергії показані як функції відстані між частинками (енергія відштовхування відкладена вгору, а енергія притягання — вниз від нуля). Результуюча потенціальна крива 3 одержана з перших двох геометричним складанням ординат. На великих відстанях між частинками результуюча крива лежить під віссю абсцис (далекій потенціальний мінімум). На середніх відстанях (~100 нм) крива лежить над віссю абсцис, утворюючи енергетичний бар'єр.

Отже, на цій відстані переважають сили електростатичного відштовхування. На близьких відстанях превалюють сили притягання. Ця ділянка кривої знову лежить під віссю абсцис (близький потенціальний мінімум).

Висота енергетичного бар'єра ΔU і глибина потенціальних ям I та II характеризують поведінку двох частинок, що зближуються.

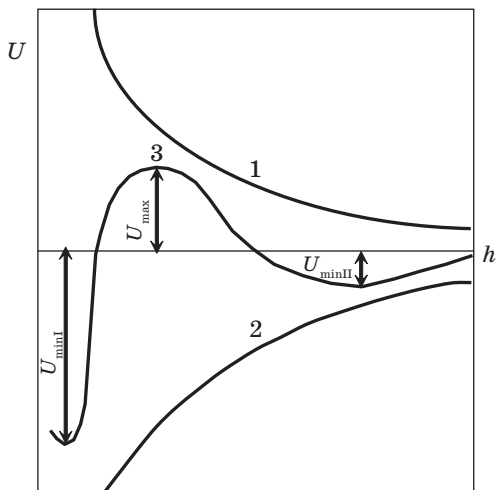


Рис. 1. Потенціальні криві взаємодії колоїдних частинок:
1 – енергія відштовхування; 2 – енергія притягання;
3 – результуюча крива

3. Коагуляція золів електролітами. Правила коагуляції, кінетика коагуляції

Коагуляцією називають зменшення дисперсності системи у результаті злипання частинок дисперсної фази. Коагуляція може відбуватися внаслідок старіння системи, зміни температури, механічної дії, дії електромагнітного поля та ін. Однак найбільш важливе теоретичне і практичне значення має коагуляція під дією електролітів.

Про коагуляцію золів електролітами було відомо ще першим дослідникам колоїдних систем (Ф. Сельмі, Т. Грем, М. Фарадей, Г.І. Борщов). У подальшому завдяки роботам Г. Шульце,

У. Гарді, Г. Фрейндліха, М.П. Пескова, А.В. Думанського, Б.В. Дерягіна та ін. було встановлено закономірності коагуляції золів електролітами, відомі під назвою *правила коагуляції*.

1. Коагуляцію викликають будь-які електроліти, але з помітною швидкістю вона починається при досягненні певної концентрації. Мінімальна концентрація електроліту, при перевищенні якої спостерігається коагуляція золю, називається «*порогом коагуляції*». Поріг коагуляції γ виражають у ммоль/л:

$$\gamma = \frac{c_{\text{ел}} \cdot V_{\text{ел}}}{V_3}, \quad (2)$$

де $c_{\text{ел}}$ — концентрація введеного електроліту, $V_{\text{ел}}$ — об'єм розчину електроліту, що викликав коагуляцію золю, V_3 — об'єм золю, взятого для дослідження.

Величину, зворотну порогу коагуляції, називають «*коагулюючою здатністю*». Коагулююча здатність $V_{\text{к}}$ ($V_{\text{к}} = 1/\gamma$) — це об'єм золю, скоагульованого одним моль електроліту.

Початок коагуляції можна визначити за різними ознаками: за зміною забарвлення золю, помутнінням, початком виділення осаду тощо. Завжди необхідно вказувати умови, за яких визначений поріг коагуляції.

2. Коагулюючу дію має лише той іон електроліту, заряд якого протилежний заряду колоїдної частинки золю. Коагулююча здатність іона тим більша, чим вище його заряд. Ця залежність називається *правилом Шульце–Гарді*, тому що вона була вперше встановлена Шульце у 1882 році і підтверджена Гарді у 1900 році при вивченні коагуляції гідрозолю сульфиду миш'яку. Для цього золю Шульце знайшов таке співвідношення коагулюючої здатності одно-, дво- і тризарядних катіонів:

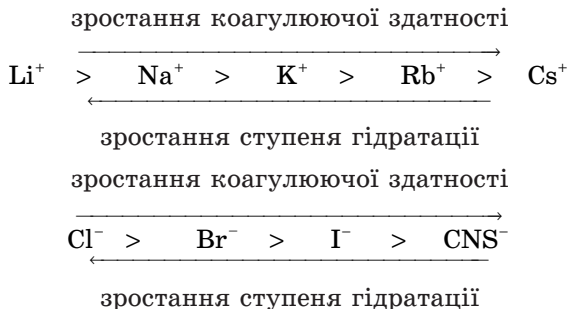
$$\gamma_{\text{KCl}} : \gamma_{\text{BaCl}_2} : \gamma_{\text{AlCl}_3} = 49,5 : 0,69 : 0,093$$

або, приймаючи поріг коагуляції іона алюмінію за одиницю:

$$\gamma_{\text{K}^+} : \gamma_{\text{Ba}^{2+}} : \gamma_{\text{Al}^{3+}} = 540 : 7,4 : 1.$$

Отже, прямо пропорційної залежності між зарядом іона і його коагулюючою здатністю немає, коагулююча здатність зростає набагато швидше, ніж заряд.

3. У неорганічних іонів з однаковим зарядом коагулююча дія зростає зі зменшенням ступеня гідратації. Наприклад, в ряду одновалентних катіонів і аніонів коагулююча активність і ступінь гідратації змінюються таким чином:



Отже, катіони і аніони, які мають однаковий заряд, за своєю коагулюючою дією розташовуються в звичайний літропний ряд.

4. Коагуляція золів настає значно раніше, ніж золь досягне ізоелектричного стану, тобто не при падінні ζ -потенціалу до нуля, а при досягненні деякого мінімального значення. Те найменше значення ζ -потенціалу, при якому починається явна коагуляція, одержало назву *критичного потенціалу*. Якщо ζ -потенціал вище критичного, золь порівняно стійкий, якщо ж ζ -потенціал падає нижче критичного, то коагуляція відбувається з більшою швидкістю, чим менший ζ -потенціал і досягає максимальної швидкості, коли ζ -потенціал дорівнюватиме нулю. Величина критичного ζ -потенціалу в більшості випадків для різних золів майже одна і та ж, а саме 25–30 мВ.

У процесі розвитку колоїдної хімії було запропоновано багато теорій стійкості і коагуляції дисперсних систем, що намагалися пов'язати стійкість систем при додаванні електролітів з тими чи іншими процесами і явищами.

Так, хімічна теорія (Дюкло) пропонувала як причини коагуляції хімічні реакції, що відбуваються на межі розділу фаз і призводять до «нейтралізації» поверхневого заряду.

Адсорбційна теорія Фрейндліха припускала, що зниження ζ -потенціалу до критичного значення пов'язане зі зменшенням

числа зарядів потенціалвизначаючих іонів внаслідок нейтралізації їх адсорбуючими іонами-коагуляторами. Були й інші, але вони не враховували і не пояснювали багатьох фактів.

Таких недоліків позбавлена сучасна теорія стійкості ДЛФО. За цією теорією розрізняють *концентраційну* і *нейтралізаційну* коагуляцію.

Концентраційна коагуляція спостерігається у золів із сильно зарядженими частинками при збільшенні концентрації індиферентного електроліту в системі. Єдиною причиною коагуляції в цьому випадку є стискання дифузного шару. При цьому величина поверхневого ϕ_0 потенціалу не змінюється, а величина ζ -потенціалу значно зменшується. Б.В. Дерягін і Л.Д. Ландау вивели формулу для розрахунку величини порогу концентраційної коагуляції:

$$\gamma = C \frac{\varepsilon(kT)^5}{A^2 e^6 z^6} = \frac{\text{const}}{z^6}, \quad (3)$$

де C — константа, яка залежить від числа зарядів катіона і аніона, ε — діелектрична проникність розчину, A — константа сил притягання, e — заряд електрона, z — заряд іона-коагулятора.

Нейтралізаційна коагуляція спостерігається у золів зі слабо зарядженими частинками, які мають низьке значення ϕ_0 -потенціалу. Таку коагуляцію викликають іони, здатні до специфічної адсорбції на поверхні частинок і заряджені протилежно їм. Адсорбуючись, ці іони знижують поверхневий потенціал, разом із ним знижується і ζ -потенціал. Сили відштовхування зменшуються, і частинки при наближенні злипаються. Поріг нейтралізаційної коагуляції обернено пропорційний квадрату величини заряду іона-коагулятора (правило Ейлерса–Корфа):

$$\gamma = \frac{\text{const}}{z^2}. \quad (4)$$

Розраховані за рівняннями (3) і (4) відношення значень порогів коагуляції для одно-, дво-, три- і чотиризарядних іонів добре узгоджуються з експериментальними даними. Таким чином були теоретично обґрунтовані емпіричні правила Шульце–Гарді і Ейлерса–Корфа.

Характеризуючи процес коагуляції, розрізняють дві стадії: першу стадію — приховану *коагуляцію* і другу — явну *коагуляцію*.

Прихована коагуляція, яка є першою стадією укрупнення частинок, характеризується тим, що агрегацію частинок у системі можна виявити лише за допомогою приладів. Наприклад, визначаючи інтенсивність світлорозсіювання за допомогою фотоелектроколориметра.

При *явній коагуляції* частинки дисперсної фази, з'єднуючись між собою, збільшуються в розмірі і масі. Броунівського руху і дифузії вже недостатньо для підтримки частинок у завислому стані, тому вони осідають (або спливають). При явній коагуляції система розділяється на дві макроскопічні фази — осад (або спливаюче утворення) і рідку фазу.

Процес коагуляції відбувається не миттєво, а в часі. Звідси виникає уявлення про швидкість коагуляції. Швидкість характеризується зміною числа частинок ν за одиницю часу τ :

$$\nu = -\frac{d\nu}{d\tau}.$$

За теорією польського вченого М. Смолуховського початком коагуляції вважають зіткнення двох одинарних частинок і їх злипання в один агрегат з утворенням подвійної частинки. Остання внаслідок броунівського руху, зіткнувшись із такою ж подвійною або одинарною частинками, утворює потрійну, четвертинну і більш крупні агрегати, аж до крупних пластівців. Механізм коагуляції ідентичний механізму хімічних реакцій 2-го порядку. Швидкість коагуляції визначається низкою факторів:

1) швидкістю броунівського руху, що визначає число зіткнень частинок за одиницю часу;

2) концентрацією колоїдного розчину. Чим більше частинок в одиниці об'єму, тим більша ймовірність їх зіткнення, а відтак більша швидкість коагуляції;

3) концентрацією доданого електроліту. Цю залежність можна представити графічно (рис. 2).

На осі ординат нанесені значення швидкості коагуляції ν , а на осі абсцис концентрація доданого електроліту c і значення ζ -потенціалу. Відрізок oa кривої швидкості коагуляції характеризує ділянку стійкості колоїдного розчину. Тут швидкість коагуляції практично дорівнює нулю. Ділянка діаграми між точками a і b відповідає повільній коагуляції, при якій швидкість

коагуляції поступово зростає зі збільшенням концентрації до деякого граничного значення. Точка *a* відповідає критичному значенню ζ -потенціалу (~ 30 мВ), а отже відповідному порогу коагуляції, після досягнення якого починається явна коагуляція. Точка *б* характеризує ту концентрацію електроліту, при досягненні якої вона далі не впливає на швидкість коагуляції, оскільки ζ -потенціал стає рівним нулю. Праворуч точки *б* знаходиться ділянка швидкої коагуляції, в межах якої швидкість коагуляції не залежить від концентрації доданого електроліту.

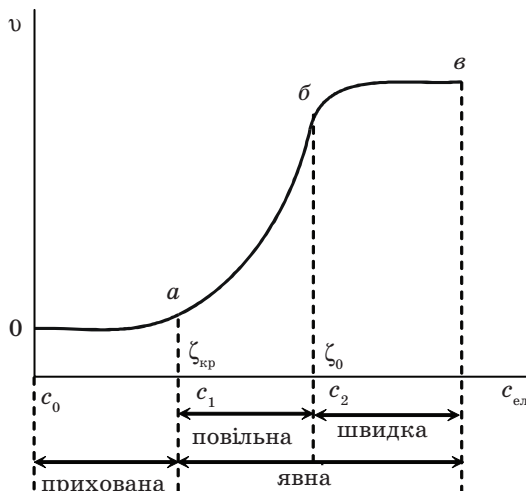


Рис. 2. Залежність швидкості коагуляції ліофобного золю від концентрації електроліту

Швидкість швидкої коагуляції описується кінетичним рівнянням другого порядку:

$$-\frac{dv}{d\tau} = kv^2.$$

Розділяємо змінні

$$-\frac{dv}{v^2} = kd\tau.$$

Інтегруємо за умови $v = v_0$, при $\tau = 0$:

$$\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0} = k\tau,$$

$$\text{звідси } v = \frac{v_0}{1 + kv_0\tau} \text{ або } v = \frac{v_0}{1 + \tau/\theta}, \quad (5)$$

де v — сумарне число частинок дисперсної фази до часу τ ; τ_0 — початкова кількість частинок, θ — час половинної коагуляції:

$$\theta = 1/(k \cdot v_0), \quad (6)$$

де k — константа швидкості коагуляції.

4. Коагуляція золів сумішами електролітів

Коагуляцію гідрофобних золів можна викликати і за допомогою суміші електролітів. Розрізняють три типові випадки такої коагуляції: адитивність, антагонізм і синергізм. Явище адитивності полягає в тому, що електроліти діють мовби незалежно, а їх коагулюючу дію в суміші визначають за правилом простого сумування коагулюючої здатності і концентрації в суміші (рис. 3, крива 1).

При *антагонізмі* електролітів вони ніби протидіють один одному і для коагуляції золю їх потрібно більше, ніж за правилом адитивності (рис. 3, крива 2).

Синергізмом називають підсилення коагулюючої дії одного електроліту іншим (рис. 3, крива 3). У цьому випадку для коагуляції їх потрібно додати менше, ніж за правилом адитивності.

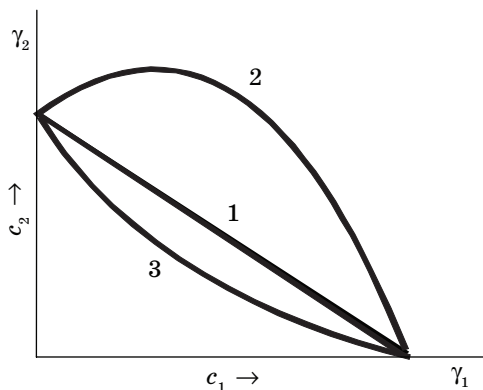


Рис. 3. Схема коагуляції ліофобного золю сумішами електролітів:
1 — адитивність; 2 — антагонізм; 3 — синергізм

Окремим випадком коагуляції електролітами є взаємна коагуляція двох золів з протилежно зарядженими колоїдними частинками. Наприклад, взаємодію позитивно і негативно заряджених золів йодиду срібла можна відобразити такою схемою:



тобто в результаті взаємодії золів в еквівалентних кількостях випадає осад AgI. Відбувається повна взаємна коагуляція.

Коагуляція у деяких випадках залежить від способу додавання електроліту — коагулятора. Експериментальні дані свідчать, якщо електроліт додавати невеликими порціями, то коагуляція настає при більш високій сумарній його концентрації, ніж при одноразовому внесенні великої кількості. Це явище називають *звиканням золю*. Причиною звикання золів може бути підвищення заряду частинок внаслідок адсорбції іонів, заряджених однойменно, що призводить до підвищення ϕ_0 -потенціалу.

5. Колоїдний захист

Типові колоїдні системи досить чутливі до дії електролітів. Проте при додаванні до ліофобних золів високомолекулярних сполук стійкість їх значно підвищується. Це явище називається *колоїдним захистом*.

Механізм захисної дії полягає в утворенні на поверхні частинок адсорбційного шару з високомолекулярної речовини. Захисний шар забезпечує сольватацію частинки, сольватні шари створюють великий розклинювальний тиск і перешкоджають злипанню частинок. Захисна дія підсилюється при утворенні в дисперсійному середовищі достатньо міцної об'ємної структури.

Захисна дія кількісно характеризується *захисним числом*, яке дорівнює числу міліграмів високомолекулярної сполуки, яка захищає 10 мл золю від коагуляції при додаванні до нього 1 мл 10% -ного розчину NaCl.

Захисне число називають «золотим», «срібним», «рубіновим», «залізним» тощо, залежно від того, який золь приймають за стандарт.

Наприклад:

10 мл (золю червоного золота) + x міліграмів ВМС + 1 мл 10% NaCl,

де x міліграмів ВМС і буде золотим захисним числом.

Але ні «золоте», ні «рубінове», ні будь-яке інше число не можуть бути однозначною характеристикою доданого ВМС, бо захисна дія його стосовно того чи іншого золю дуже специфічна і залежить від цілої низки чинників: дисперсності золю, рН системи, молярної маси ВМС та ін.

Найбільшу захисну дію чинять білки (желатин, казеїнат натрію, альбумін), менше вона виражена у крохмалю, декстрину, сапонінів.

Колоїдний захист має велике значення для біології та фармації. Так, білки крові захищають краплинки жиру, холестерину та інші гідрофобні речовини від коагуляції. При ослабленні захисної дії білків крові холестерин відкладається на стінках судин, утворюються камені у нирках та печінці та ін. Колоїдний захист використовують при виготовленні лікарських препаратів. Прикладом можуть бути бактерицидні препарати протаргол і коларгол — колоїдні препарати срібла, захищені добавками декстрину та білкових речовин.

Отже, колоїдні системи, на відміну від молекулярних розчинів, переважно термодинамічно нерівноважні і агрегативно нестійкі. Для надання цим системам стійкості потрібні спеціальні методи стабілізації. Тільки за таких умов можна одержувати та використовувати багато лікарських форм і препаратів.

Лекція № 5

ОКРЕМІ КЛАСИ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

П л а н л е к ц і ї

1. Аерозолі.
2. Порошки.
3. Суспензії.
4. Емульсії.
5. Піни.

Л і т е р а т у р а

Основна:

1. Фізична і колоїдна хімія : підруч. для фармац. вузів / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : Прапор : Вид-во УкрФА, 1999. — С. 315–326.
2. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. — М. : Высш. шк., 1990. — С. 440–459.

Додаткова:

1. Фармацевтична енциклопедія. — 2-ге вид., перероб. і допов. — К. : Моріон, 2010. — 1632 с.
2. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. — М. : Химия, 1976. — С. 340–394.
3. Мchedlov-Petrosyan M.O. Колоїдна хімія / М.О. Мchedlov-Petrosyan, В.І. Лебідь, О.М. Глазкова, О.В. Лебідь; за ред. М.О. Мchedlova-Petrosyana. — Х. : ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2010. — 500 с.

На попередніх лекціях, окрім основних понять і значень, що стосуються дисперсних систем, ми розглянули молекулярно-кінетичні, оптичні та електричні властивості (високодисперсних) колоїдних систем. Далі розглянемо системи з розміром частинок дисперсної фази від 10^{-7} до 10^{-4} м. Здебільшого частинки таких систем можна спостерігати у звичайний мікроскоп, тому їх називають *мікрогетерогенними системами*.

До таких систем відносять системи з газовим (аерозолі, порошки) та рідким дисперсійним середовищем (суспензії, емульсії, піни). Для них характерні особливі властивості, вивчення яких становить великий теоретичний і практичний інтерес.

1. Аерозолі

Аерозолями називають вільнодисперсні системи з газовим дисперсійним середовищем. Вони надзвичайно поширені не лише в природі (тумани, хмари, ґрунтовий, вулканічний пил та ін.), але й у виробничій діяльності людини, оскільки утворюються при найрізноманітніших способах одержання, переробки і застосування різних матеріалів у промисловості, сільському господарстві та транспорті.

Аерозолі класифікують за агрегатним станом дисперсної фази, дисперсністю та методами одержання.

За агрегатним станом розрізняють: *тумани* (Р/Г) — системи з рідкою дисперсною фазою; *дими* і *пил* (Т/Г) — з твердою дисперсною фазою. Дими, які утворюються при згорянні палива і адсорбують вологу з атмосфери, є одночасно димами і туманами. Такі системи існують над великими промисловими містами і називаються *смогом* [smog = smoke (дим) + fog (туман) — англ.].

За дисперсністю аерозолі з твердою дисперсною фазою розділяють на дими (з частинками від 10^{-9} до 10^{-6} м) і пил (з розміром частинок 10^{-6} – 10^{-5} м). Тумани містять краплини розміром 10^{-7} – 10^{-5} м сферичної форми. Частинки димів можуть бути голчастими, пластинчастими, зіркоподібними.

Аерозолі отримують диспергаційними та конденсаційними методами.

Аерозолі підпорядковуються всім молекулярно-кінетичним законам. Для них характерний броунівський рух і дифузія. Кінетична стійкість їх велика, вона забезпечується малими розмірами частинок дисперсної фази і невеликою густиною газового дисперсійного середовища. Агрегативна стійкість аерозолів мала у зв'язку з відсутністю електростатичного і адсорбційно-сольватного бар'єрів. Майже кожне зіткнення частинок призводить до їх злипання (коагуляції), тому частинкова концентрація аерозолів складає $\sim 10^{10}$ частинок/дм³ (у ліозолів 10^{15}). Тумани і хмари є більш концентрованими і більш агрегативно стійкими системами у зв'язку з наявністю на поверхні краплин електричного заряду, зумовленого полярністю молекул води та їх орієнтацією в поверхневому шарі.

З кінетичними властивостями пов'язані такі характерні для аерозолів явища, як *термофорез*, *фотофорез* і *термопреципітація*.

Явище *термофорезу* полягає в русі частинок аерозолу в напрямку області зниження температури. Термофорез виникає внаслідок того, що на більш нагрітий бік частинки молекули газу наштовхуються з більшою швидкістю, ніж на менш нагрітий і тому надають частинці імпульс в напрямку зниження температури.

Фотофорез — це рух аерозольних частинок в напрямку світлового променя (або від нього) при односторонньому їх освітленні.

Термопреципітацією називають осадження частинок аерозолу на холодних поверхнях внаслідок термофорезу. Прикладом термопреципітації є осідання пилу на стінках та стелях поблизу радіаторів, ламп, печей та ін.

Оптичні властивості аерозолів у деяких випадках підпорядковуються закону Релея. Але для них більш характерним є відбиття та поглинання світла.

Електричні властивості. У системах із газовим дисперсійним середовищем частинки дисперсної фази не мають подвійного електричного шару іонів. Вони можуть нести різні за знаком і величиною заряди або бути нейтральними. Позбавлені заряду аерозолі не здатні до електрофорезу. Електричний заряд виникає при зіткненнях частинок між собою або з якоюсь

поверхнею, а також внаслідок адсорбції іонів з газового середовища, що утворюються при іонізації газів (повітря) під дією космічних, ультрафіолетових та радіоактивних випромінювань.

При осіданні заряджених частинок аерозолію виникає потенціал седиментації, що має надзвичайно важливе значення для великих об'ємів. В атмосфері при осіданні краплинок виникають великі електричні поля. Швидкість седиментації підсилюється конвекцією. У цих умовах досягається напруженість поля $E > 3 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$, що є причиною грозових явищ (блискавок).

Руйнування аерозолів проводять з метою очищення повітря від шкідливих домішок та пилу, утилізації цінних продуктів з промислового диму, а також руйнування градових хмар та туманів. Для цього використовують апарати, побудовані на різних принципах: зміна швидкості та напрямку потоку аерозолів (циклони, мультициклони, ротаційні уловлювачі), дія електричного поля (електрофільтри), фільтрація (сітчасті, волокнисті та тканинні фільтри), поглинання частинок аерозолію водою (кондиціонери, скрубери). Ще аерозолі руйнують за допомогою ультразвуку, а також введенням речовин, які можуть бути центрами кристалізації або конденсації. Наприклад, при розпилюванні твердого CO_2 або AgI на верхню частину хмар відбувається конденсація пари води, яка випадає у вигляді дощу.

Аерозолі застосовують у техніці для покриття фарбою та лаком деталей машин, стін будинків та металізації поверхонь, розпилення палива перед горінням, у сільському господарстві (розпилення добрив і отрутохімікатів). Аерозолі спеціально одержують для створення маскувальних димових завіс у військовій справі.

У фармації широко використовують аерозольну лікарську форму, яка дозволяє поєднувати в собі декілька високоефективних лікарських речовин, які забезпечують необхідний спектр дій на осередок ураження: зупинення кровотечі, блокаду больового синдрому, локалізацію запального процесу, антимікробну дію, захист ран від забруднення тощо. Популярність фармацевтичних аерозолів пояснюється ще й простотою застосування — можливістю з одного балона обробити декілька хворих, яким необхідна лікарська допомога.

2. Порошки

Порошки — це вільнодисперсні системи з газовим дисперсійним середовищем і твердою дисперсною фазою, яка складається з частинок розміром від 10^{-8} до 10^{-4} м. Порошки можна розглядати як аерозолі з твердою дисперсною фазою, які скоагулювали і утворили осад (аерогель). В аерогелі є канали і порожнина, площа контакту між частинками мала, тому порошки мають капілярну структуру.

Розміри частинок порошків змінюються в широкому діапазоні. Залежно від розміру частинок порошкам дають різні назви: якщо діаметр частинок 10^{-4} – 10^{-5} м — пісок, 10^{-5} – 10^{-6} м — пил, менший 10^{-6} м — пудра. У фармацевтичних порошків найбільш тонкого помолу розміри частинок відповідно 10–20 мкм.

Порошки здебільшого одержують диспергаційними методами (механічний, фізичний, хімічний). В аптечних умовах для порошокнення використовують ступку з товкачиком. У більшості порошків частинки анізотричні, найчастіше подовжені або пластинчасті. Ізотричні частинки мають форму сфери, многогранника.

Порошки характеризуються такими властивостями, як насипна густина, злипання, сипучість (текучість), гігроскопічність, вологість, змочуваність, абразивність, питомий електричний опір, горючість, вибуховість.

Насипною густиною називають масу одиниці об'єму порошку, вільно насипаного у будь-яку ємність. Чим більша дисперсність порошку, тим більше виявляються міжмолекулярні сили, які збільшують силу тертя між частинками і сприяють утворенню більш пухкої структури, тому насипна маса зменшується.

Оцінити *текучість* можна за допомогою кута природного відхилення. *Кутом природного відхилення* називається кут, утворений порошком, насипаним у вигляді конусу, і горизонтальною площиною. Чим менший кут відхилення, тим більша текучість порошку. На величину текучості впливають густина, розмір і форма частинок, стан їх поверхні, вологість.

Розпилення і флюїдизація (переведення у стан, подібний рідкому). Якщо крізь шар порошку, який міститься в циліндрі з пористим дном, продувати знизу газ, то порошок почне

розпушуватися. У цьому стані він нагадує рідину, що кипить, і тому називається «киплячим шаром». Частинки порошку виносяться з киплячого шару, тобто він видувається. У дрібнодисперсних порошках за аналогічних умов відбувається інтенсивне перемішування та безперервне утворення і розпад агрегатів (*агрегативна флюїдизація*), що призводить до повного видування порошку газом.

Багато порошоків можна перевести в розпушений стан не лише завдяки пропусканню через них газу, але й просто обережним пересипанням. Пересипання сприяє утворенню пухкої структури внаслідок проникнення газу між частинками. У такому стані порошок має велику текучість і нагадує за цією властивістю рідину.

Гранулюванням називають процес переведення порошоків у гранули — агрегати сферичної або циліндричної форми. Гранули менше розпилюються, більш стійкі при зберіганні, їх зручно фасувати та дозувати. Гранулювання здійснюють у спеціальних барабанах або в ультразвукових установках. Механізм гранулювання полягає в тому, що частинки порошку під дією молекулярних сил утворюють агрегати.

Гранули є однією з лікарських форм. Крім того, з них методом пресування готують таблетки. Порошки, гранули, таблетки складають до 80% готових лікарських форм сучасної рецептури. Порошки можуть бути простими (однокомпонентними) і складними (багатокомпонентними). З підвищенням дисперсності порошоків збільшується їх адсорбуюча, захисна, антисептична дія.

3. Суспензії

Суспензіями називають мікрогетерогенні дисперсні системи з твердою дисперсною фазою і рідким дисперсійним середовищем. Розмір частинок суспензій складає 10^{-6} – 10^{-4} м.

Суспензії можна одержати конденсаційними та диспергаційними методами. Але найчастіше суспензії одержують диспергуванням нерозчинних твердих речовин у рідкому середовищі або скаламученням у цьому середовищі заздалегідь одержаного порошку.

Суспензії відрізняються від ліозолів молекулярно-кінетичними та оптичними властивостями, але мають однакові електричні властивості. Явища дифузії, осмосу та броунівський рух не властиві суспензіям. Світло, що проходить крізь суспензію, не викликає опалесценції, а заломлюється і відбивається (вони непрозорі та каламутні).

Стійкість суспензій. Седиментаційна стійкість суспензій дуже мала внаслідок великих розмірів частинок, які під дією сили тяжіння швидко осідають. Агрегативна стійкість суспензій залежить від величини сил притягання та відштовхування між частинками і зумовлюється електростатичним, адсорбційно-сольватним та структурно-механічним факторами. Стабілізувати суспензію можна додаючи до неї електроліти, поверхнево-активні речовини або високомолекулярні сполуки. Якщо стабілізатор відсутній, але частинки дисперсної фази добре змочуються середовищем, то на їх поверхні утворюється сольватна оболонка, що перешкоджає їх об'єднанню.

Підвищення концентрації дисперсної фази в таких суспензіях до гранично можливого значення зумовлює утворення висококонцентрованих суспензій — *паст*. Майже все дисперсійне середовище у пастах зв'язане у сольватних плівках, які розділяють частинки дисперсної фази. Паста мають велику в'язкість і помірну міцність. Механічну міцність концентрованих суспензій підвищують додаванням до них ПАР або ВМС, молекули яких, адсорбуючись на поверхні частинок суспензії, можуть викликати застигання рідкого дисперсійного середовища (див. розділ III, лекцію № 2).

Суспензії дуже поширені в природі і часто зустрічаються у різних галузях промисловості та сільського господарства. У виробництвах цементу, гончарному, фаянсовому, порцеляновому, лаків і фарб, інсектицидів і фунгіцидів постійно мають справу з суспензіями.

В аптечній практиці суспензії застосовують тоді, коли тверда лікарська речовина не розчиняється у воді. У суспензії лікарська речовина має вищий ступінь дисперсності, ніж у порошок, а відтак швидше і повніше виявляє свою лікарську дію. Суспензія має бути досить стійкою. Це означає, що частинки повинні

осідати настільки повільно, щоб під час вживання мікстуру можна було досить точно продозувати. З цією метою суспензії стабілізують желатозою, камедами, метилцелюлозою та ін.

Пасти широко використовуються для лікування шкірних захворювань, у стоматології, косметичі (граміцидинова паста, іхтіол, паста Теймурова).

4. Емульсії

Емульсіями називаються вільнодисперсні системи, в яких дисперсна фаза та дисперсійне середовище рідкі, причому обидві рідини взаємно нерозчинні або малорозчинні. Дисперсність емульсій змінюється у великих межах — від крапель розміром 10^{-7} м до видимих — таких, які можна побачити неозброєним оком).

Емульсії одержують, головним чином, шляхом механічного диспергування (струшуванням, енергійним перемішуванням, дією ультразвуку), а також видавлюванням рідини через тонкі отвори (філь'єри) під великим тиском. Застосовують і конденсаційні методи.

Емульсії класифікують за полярністю фаз і концентрацією дисперсної фази у системі.

Відповідно до першої класифікації розрізняють два типи емульсій:

- *прямі (емульсії першого роду)*, які складаються з неполярної дисперсної фази (масло) і полярного дисперсійного середовища (вода), їх позначають м/в;
- *зворотні (емульсії другого роду)*, у яких дисперсна фаза полярна (вода), а дисперсійне середовище неполярне (масло), їх позначають в/м.

Тип емульсії легко встановити за властивостями дисперсійного середовища. Якщо емульсія не змочує гідрофобну поверхню, розбавляється водою, забарвлюється водорозчинним барвником (наприклад, метиленовим синім) і виявляє значну електричну провідність, то це емульсія типу м/в. Навпаки, якщо емульсія змочує гідрофобну поверхню, розбавляється маслом, забарвлюється маслорозчинним барвником (наприклад, суданом III) і не виявляє помітної електричної провідності, то це емульсія типу в/м.

Згідно з іншою класифікацією емульсії поділяють:

- на *розбавлені* — з концентрацією дисперсної фази не більше 0,1% від об'єму емульсії;
- *концентровані* — з концентрацією від 0,1 до 74% об'єму;
- *висококонцентровані* — зі вмістом дисперсної фази більшим, ніж 74% об'єму.

74% — це максимальна концентрація, коли в емульсії існують недеформовані сферичні краплини. При більшій концентрації відбувається деформування краплин, вони набувають форми многогранників (поліедрів), розділених тонкими плівками дисперсійного середовища. Під мікроскопом такі емульсії нагадують бджолині стільники (рис. 1). Висококонцентровані емульсії мають властивості гелів. Вони не течуть і не здатні до седиментації.

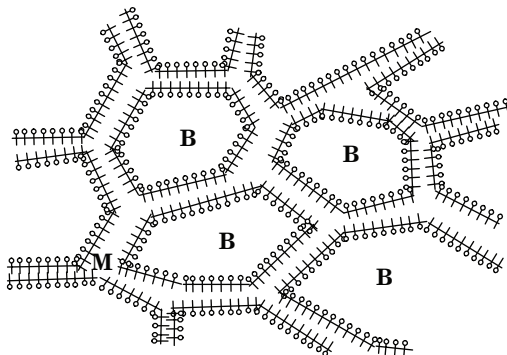


Рис. 1. Схема висококонцентрованої емульсії

Розбавлені емульсії за розміром краплинок різко відрізняються від концентрованих і висококонцентрованих. Їх діаметр становить $\sim 10^{-7}$ м, тобто близький до розміру частинок ліозолів. Вони утворюються без уведення в систему стабілізатора (емульгатора). Заряд на крапельках масла (води) виникає за рахунок адсорбції іонів неорганічних електролітів, які можуть бути присутніми в середовищі, або гідроксильних (водневих) іонів, завжди присутніх у воді в результаті дисоціації її молекул. Розбавлені емульсії за властивостями (молекулярно-кінетичними, оптичними, електричними) подібні до ліофобних золей.

Концентровані емульсії за розмірами краплинок належать до мікрогетерогенних систем. Агрегативно стійку концентровану

емульсію можна одержати тільки додаючи в систему емульгатор. Природа емульгатора визначає не тільки стійкість, але й тип емульсії. Досвід показує, що гідрофільні емульгатори, які краще розчинні у воді, ніж у маслі, сприяють утворенню емульсії м/в, а гідрофобні емульгатори, які краще розчинні в маслі — емульсії в/м (правило Банкрофта).

Як емульгатори можуть застосовуватися різні за природою речовини:

- іоногенні поверхнево-активні речовини (ПАР), молекули яких містять полярні іоногенні групи ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_2\text{OH}$ тощо) і неполярний вуглеводневий радикал;
- неіоногенні ПАР;
- високомолекулярні сполуки;
- тонко подрібнені тверді речовини (солі металів, оксидів, різних глини).

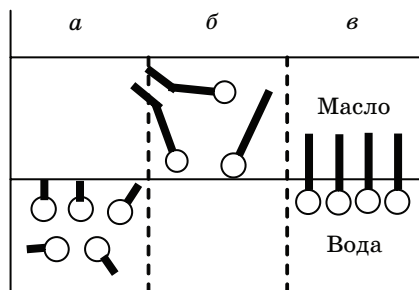


Рис. 2. Схема гідрофільно-ліпофільного балансу (ГЛБ):
 а — зсунутий в бік гідрофільності;
 б — ліпофільності;
 в — оптимальний варіант

розрахунок числа ГЛБ ($N_{\text{ГЛБ}}$) за емпіричною формулою Девіса:

$$N_{\text{ГЛБ}} = 7 + \sum n_i \Delta_i,$$

де 7 — рівень відліку, n_i — число однакових груп, Δ_i — групове число. Якщо величина ГЛБ знаходиться в межах 3–6, утворюються емульсії в/м, а емульгатори з ГЛБ 8–13 стабілізують емульсії м/в (рис. 2). Змінюючи природу емульгатора і його концентрацію, можна досягти «обернення фаз емульсії».

Ефективність емульгатора характеризують спеціальним числом — *гідрофільно-ліпофільним балансом* (ГЛБ) — співвідношенням полярних гідрофільних ділянок молекули і неполярних вуглеводневих радикалів (ліпофільних ділянок). Величину ГЛБ знаходять експериментально або за груповими числами атомних угруповань (подані у довідковій літературі), що входять в молекулу ПАР. Наприклад,

Стійкість емульсій. Емульсії, як і всі дисперсні системи, агрегативно нестійкі внаслідок великого надлишку поверхневої енергії на міжфазній поверхні. Агрегативна нестійкість їх виявляється в самочинному злипанні крапель — коалесценції та їх седиментації, що веде до повного розшарування емульсії. Від коалесценції відрізняється процес оборотної коагуляції — флокуляція, коли утворюються агрегати краплин, які не злипаються, а зберігають свою індивідуальність і за певних умов знову розходяться.

Стійкість емульсій практично характеризують часом існування певного об'єму емульсії до його повного розшарування, або тривалістю існування (часом життя) окремих краплин у контакті одна з одною або із міжфазною поверхнею.

Руйнування емульсій. На практиці нерідко виникає необхідність руйнування емульсій. У розбавлених емульсіях, в яких фактором стійкості є електростатичний, коалесценції сприяє додавання електролітів, що призводить до зниження ζ -потенціалу. У випадку, коли емульсії стабілізовані типовими емульгаторами, дуже часто деемульгування може бути досягнуто хімічним шляхом. Так, масляні емульсії, стабілізовані милом, можна зруйнувати додаючи мінеральні кислоти. Якщо емульсії стабілізовані колоїдними ПАР і ВМС, деемульгування може бути досягнуто введенням речовин (спиртів, ефірів), що мають високу поверхневу активність, але низьку стабілізуючу здатність. Поширеними прийомами руйнування емульсій є центрифугування, виморожування, пропускання електричного струму і ультразвуку.

Декілька слів про практичне значення емульсій.

До природних емульсій належить низка цінних рослинних і тваринних продуктів (молоко, яєчний білок, вершки, різні соуси). У фармацевтиці багато лікарських речовин застосовують у вигляді емульсій, причому для введення лікарських речовин в організм через рот (*per os*) застосовуються емульсії м/в, а при введенні через шкіру (*per cutanum*) — в/м.

В аптеках готують емульсії з жирно-олійного насіння та плодів без додавання емульгаторів. Емульгаторами є білки, слизи, камеді, які містяться у насінні і плодах. Масляні емульсії готують із бальзамів, смол, жирних масел з додаванням

емульгаторів. До складу масляних емульсій часто входять різні лікарські речовини.

5. Піни

Близькими до концентрованих емульсій за своєю природою є піни.

Піни — це висококонцентровані гетерогенні системи, в яких дисперсна фаза складається із бульбашок газу, а дисперсійне середовище (рідке чи тверде) утворює тонкі плівки між бульбашками, розмір яких 10^{-3} – 10^{-2} м.

Для одержання пін застосовують як диспергаційні (струшування, інтенсивне перемішування), так і конденсаційні методи (виділення нової фази газу при кипінні або пересиченні). Піни в чистих рідинах дуже нестійкі. Для утворення досить стійкої піни треба додавати стабілізатори — *піноутворювачі*. Сутність процесу піноутворення полягає в тому, що бульбашки газу оточуються адсорбційним шаром піноутворювача, витискаються на поверхню, на якій є адсорбційний шар піноутворювача, розтягують його, а відтак утворюють двобічну плівку. Якщо ці плівки достатньо міцні, витиснені бульбашки утворюють піну.

Структура піни визначається її *кратністю* β — відношенням об'єму піни до об'єму вихідного розчину піноутворювача:

$$\beta = (V_r + V_p)/V_p,$$

де V_r — об'єм газу.

Якщо $\beta < 10$, то утворюється «волога» піна, яка складається зі сферичних бульбашок, розділених товстими прошарками (рис. 3, а). Для «сухих» пін з тонкими прошарками — стінками поліедричних комірок, заповнених газом, β досягає значення 1000. Отже в цьому випадку піна має таку само стільникову структуру, як висококонцентрована емульсія (рис. 3, б).

Стійкість піни можна характеризувати за часом життя окремої газової бульбашки, а також за часом руйнування стовпа піни певної висоти. Стійкість піни залежить від природи і концентрації піноутворювача. Низькомолекулярні ПАР — спирти і жирні кислоти утворюють малостійкі піни, час існування

яких не перевищує 20 с. Максимум стійкості спостерігається для середніх членів гомологічного ряду, бо коротколанцюгові члени характеризується малою поверхневою активністю, а довголанцюгові — малою розчинністю. Кожній речовині відповідає певна концентрація, при якій вона максимально ефективна. Глікозиди (сапоніни), таніди, барвники і особливо високомолекулярні сполуки (білки) утворюють стійкі піни, причому стійкість безперервно зростає з підвищенням концентрації. Окрім природи і концентрації піноутворювача, на стійкість піни впливають температура, в'язкість дисперсійного середовища, рН.

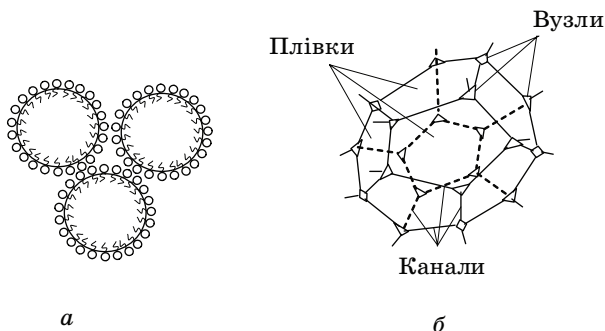


Рис. 3. Схема будови кульової (а) та поліедричної (б) піни

У деяких випадках піноутворення може бути небажаним. Піна в котлах парових машин порушує роботу теплоенергетичних установок, у випарних апаратах піна заважає перемішуванню розчинів, випаровуванню розчинів. Покриваючи поверхню водоймища, піна перешкоджає доступу кисню у воду, що згубно діє на фауну і флору. Піни руйнують механічною, тепловою дією або додаванням ПАР, які мають високу поверхневу активність, але не утворюють стійкої піни. Такі речовини витискують піноутворювач із адсорбційного шару і знижують стабільність плівок. У виробництві антибіотиків, вітамінів, дріжджів, цукру для гасіння піни використовують олії, тваринні жири, кремнійорганічні сполуки. Для зменшення піноутворення при екстракорпоральній обробці крові також застосовують кремнійорганічні сполуки.

Піноутворення і піни мають велике практичне значення. Піноутворення використовується у виробництві будівельних і теплоізоляційних матеріалів (пінобетон, піноскло), пластичних мас (пінопласти), при збагаченні корисних копалин (пінна флотація). Розроблені методи пінного добування природних поверхнево-активних речовин. Виключне значення мають піни у протипожежній справі. Екстракорпоральне насичення крові киснем здійснюється у пінних апаратах («штучні легені»). Пінні аерозолі використовують як кровоспинні засоби.

Лекція № 6

КОЛОЇДНІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ

П л а н л е к ц і ї

1. Основні визначення.
2. Класифікація колоїдних поверхнево-активних речовин.
3. Критична концентрація міцелоутворення.
4. Солюбілізація.
5. Застосування колоїдних поверхнево-активних речовин.

Л і т е р а т у р а

Основна:

1. Фізична і колоїдна хімія : підруч. для фармац. вузів / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : Прапор : Вид-во УкрФА, 1999. — С. 328–335.
2. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. — М. : Высш. шк., 1990. — С. 440–446.

Додаткова:

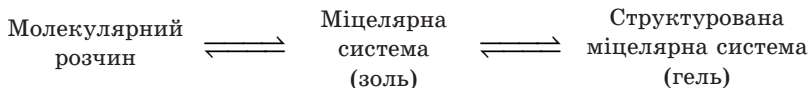
1. Фармацевтична енциклопедія. — 2-ге вид., перероб. і допов. — К. : Моріон, 2010. — 1632 с.
2. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. — М. : Химия, 1976. — С. 399–415.
3. Фізична та колоїдна хімія. Лабораторний практикум : навч. посіб. для студ. вищ. фармац. навч. закл. / В.І. Кабачний, В.П. Колесник, Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : Вид-во НФаУ : Золоті сторінки, 2004. — С. 159–166.

4. Мchedлов-Петросян М.О. Колоїдна хімія / М.О. Мchedлов-Петросян, В.І. Лебідь, О.М. Глазкова, О.В. Лебідь ; за ред. М.О. Мchedлова-Петросяна. — Х. : ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2010. — 500 с.

1. Основні визначення

За класифікацією, наведеною у лекції №1 цього розділу, дисперсні системи умовно поділялися на дві групи — ліофільні і ліофобні (оборотні і необоротні). Після вивчення ліофобних дисперсних систем ми знаємо, що вони є термодинамічно нестійкими системами. Ліофільні системи термодинамічно стійкі, а це означає, що вони рівноважні, оборотні й утворюються самочинно як із макрофаз, так і з істинного розчину (стан відповідає мінімуму енергії Гіббса G). Типовими представниками ліофільних дисперсних систем є розчини колоїдних поверхнево-активних речовин.

Колоїдними поверхнево-активними речовинами (КПАР) називають ПАР, що здатні утворювати міцелярні системи. Властивості ПАР, як зазначалося при розгляді емульсій, зумовлені дифільністю їх молекул. У довголанцюгових ПАР з числом атомів вуглецю $n_c = 10-20$, для яких характерний оптимальний баланс гідрофільності і гідрофобності, спостерігаються особливі властивості. При малих концентраціях вони утворюють істинні розчини, зі збільшенням концентрації відбувається процес асоціації молекул і утворюються міцелярні системи. У таких системах можливі рівноважні переходи:



Міцелярний розчин КПАР — це система термодинамічно стійка, рівноважна і оборотна. Міцели КПАР, на відміну від міцел ліофобних золів, термодинамічно стабільні і не змінюються, доки під дією зовнішніх факторів не зсунеться рівновага в системі.

Міцели є сферичними агрегатами, в яких вуглеводневі ланцюги молекул КПАР переплелися, утворюючи ніби мікрокраплину

рідкого вуглеводню, який відіграє роль агрегату як у звичайній міцелі, а полярні групи повернуті назовні (у воду). Кількість молекул КПАР в одному такому агрегаті перебуває у межах від кількох десятків до кількох сотень. Діаметр такого сферичного агрегату (за Гартлі) приблизно удвоє перевищує довжину молекули КПАР, з якого він утворений. При більших концентраціях КПАР розмір міцел збільшується і вуглеводневі ланцюги розташовуються в них все більш паралельно один до одного. У результаті утворюються пластинчасті міцели (за Мак-Беном), що складаються з двох шарів молекул КПАР, які один до одного обернені вуглеводневими ланцюгами, а іоногенними групами назовні (рис. 1).

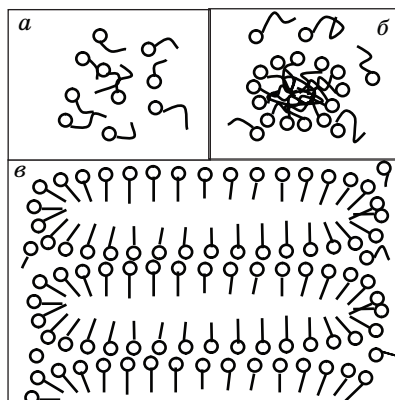


Рис. 1. Схема утворення міцел:

- а — розбавлений розчин, який містить окремі молекули ПАР;
 б — більш концентрований розчин зі сферичними міцелами;
 в — концентрований розчин, що містить пластинчасті міцели

У неводних (неполярних) середовищах до агрегації молекул КПАР призводить взаємодія їх полярних груп. Внаслідок цього утворюються так звані зворотні міцели (рис. 2), в яких молекули КПАР повернуті своїми вуглеводневими ланцюгами до розчинника.

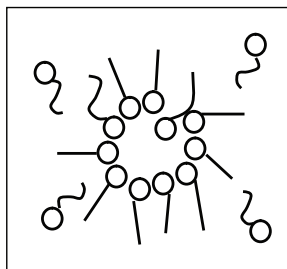


Рис. 2. Схема будови зворотної міцели колоїдної ПАР

2. Класифікація колоїдних поверхнево-активних речовин

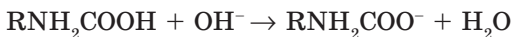
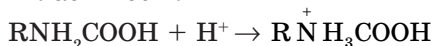
За властивістю КПАР дисоціювати у водному середовищі їх розділяють на *іоногенні* (аніоноактивні, катіоноактивні, амфотерні) і *неіоногенні*.

У *аніоноактивних* КПАР поверхнево-активні іони заряджені негативно. До них належать лужні солі жирних кислот (мила) — RCOOMe , алкілсульфати — сульфоефіри вищих спиртів та їх солі типу $\text{R-O-SO}_3\text{-Me}$; алкіл- і арилсульфонати RSO_3Me — лужні солі високомолекулярних сульфокислот, де R означає вуглеводневий радикал типу $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ з числом атомів вуглецю $\text{C}_{10}\text{--C}_{20}$, а Me — іони Na^+ , K^+ , NH_4^+ .

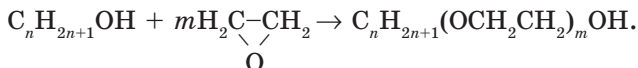
Катіоноактивні КПАР — це солі амінів, четвертинних амонійних основ, алкілпіридинових сполук $[\text{R}\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3]\text{Cl}^-$, $[\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+]\text{Cl}^-$, $[\text{C}_5\text{H}_5\overset{+}{\text{N}}\text{R}_3]\text{Cl}^-$.

Поверхнево-активні іони таких речовин заряджені позитивно.

Амфотерні КПАР — це алкіламінокислоти RNH_2COOH , сульфобетаїни тощо. Залежно від рН вони виявляють аніоно- або катіоноактивні властивості.



Неіоногенні КПАР не дисоціюють у розчинах на іони. Їх одержують взаємодією оксиду етилену зі спиртами, фенолами, жирними кислотами та іншими сполуками з полярними групами:



Загальна формула неіоногенних КПАР — $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}$. Гідрофільність їх визначається довжиною оксиетиленового ланцюга.

Істотною перевагою оксиетильованих КПАР є можливість при їх синтезі регулювати гідрофільність шляхом зміни не лише числа атомів вуглецю в гідрофобному ланцюзі, але і числа оксиетиленових груп. Завдяки цьому можна одержувати ПАР з наперед заданими властивостями для конкретної сфери застосування.

3. Критична концентрація міцелоутворення

Утворення міцел відбувається за певної концентрації — так званої *критичної концентрації міцелоутворення (ККМ)*. За визначенням ІЮПАК, ККМ — це концентрація КПАР, при якій в її розчині виникає велика кількість міцел, що перебувають в термодинамічній рівновазі з молекулами (іонами), а відтак спостерігається різка зміна низки властивостей розчинів.

Саме на цій різкій зміні фізико-хімічних властивостей розчинів КПАР ґрунтуються методи визначення ККМ. Наприклад, крива залежності молярної електричної провідності λ від концентрації (рис. 3, 1) має злам, який відповідає різкому зменшенню λ в області ККМ. На кривій залежності поверхневого натягу від концентрації на цій ділянці спостерігається вихід на горизонтальну пряму (рис. 3, 2). Так само різко змінюються й інші властивості, зокрема миюча здатність (рис. 3, 3), осмотичний тиск (рис. 3, 4), світлорозсіювання, показник заломлення тощо.

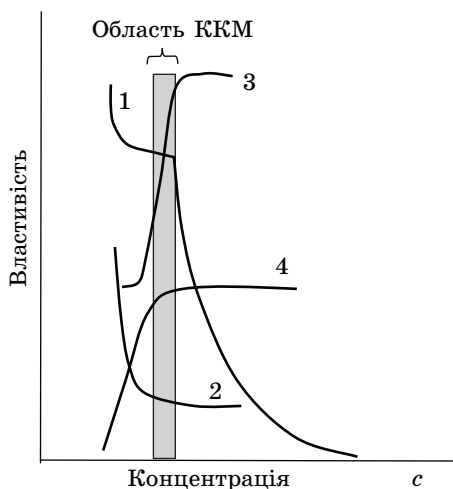


Рис. 3. Залежність властивостей розчинів колоїдного електроліту (додецилсульфату натрію) від концентрації:

- 1 — молярна електрична провідність; 2 — поверхневий натяг;
3 — миюча здатність; 4 — осмотичний тиск

На величину ККМ впливають різні чинники. У гомологічних рядах з підвищенням молекулярної маси КПАР величина ККМ

зменшується, бо здатність до асоціації зростає зі збільшенням довжини вуглеводневого ланцюга. Електроліти значно знижують ККМ іоногенних КПАР. Головну роль при цьому відіграють іони, заряджені протилежно іону КПАР. Вони знижують заряд гранули міцели, при цьому зменшується електростатичне відштовхування і полегшується приєднання нових молекул до міцели. Підвищення температури підсилює тепловий рух частинок, що перешкоджає їх агрегації. Але у випадку іоногенних КПАР одночасно зменшується гідратація, що сприяє міцелоутворенню. Наведемо значення величини ККМ для деяких сполук: додецилсульфат натрію $C_{12}H_{35}SO_3Na$ має ККМ — $8,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, міцелярну масу (сума молярних мас) 26 000, число агрегації (число молекул в міцелі) 90; додециловий ефір додекаетиленгліколю $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{12}H$ має ККМ — $1,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, міцелярну масу 32 000, число агрегації 45.

4. Солюбілізація

Цікавою і важливою властивістю водних розчинів КПАР, в яких присутні міцели, є їх здатність розчиняти значні кількості нерозчинних у воді органічних сполук (ароматичних і аліфатичних вуглеводнів, різних масел, барвників та ін.).

Процес самочинного розчинення у міцелярних системах нерозчинних у даному розчиннику сполук називають *солюбілізацією*.

Солюбілізацію називають також *колоїдним розчиненням*. Колоїдне розчинення води у неводних розчинах колоїдних ПАР — це *зворотна солюбілізація*.

Внаслідок солюбілізації утворюється прозорий термодинамічно рівноважний розчин, який належить не до істинних, а до колоїдних розчинів внаслідок того, що він має колоїдний ступінь дисперсності. Речовина, яка розчиняється у міцелярній системі, називається *солюбілізатом*. Солюбілізація полягає у проникненні солюбілізату у міцелу. Можливі різні механізми солюбілізації. При прямій солюбілізації неполярні вуглеводні розчиняються у ядрі міцели (рис. 4, а). Полярні органічні речовини (спирти, аміни) розташовуються в міцелі так, щоб

їх вуглеводнева частина містилася усередині міцели, а полярна група спрямовувалася до водної фази (рис. 4, б).

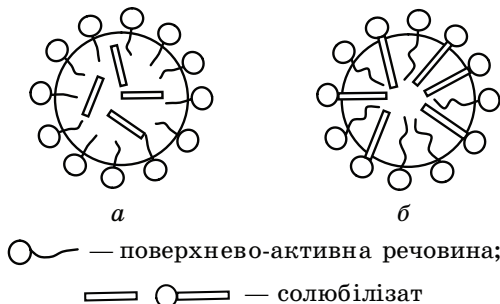


Рис. 4. Схема солюбілізації вуглеводнів (а) і полярних органічних сполук (б) у міцелах ПАР

При солюбілізації у пластинчастих міцелах речовина входить усередину міцели, розташовується між вуглеводневими кінцями молекул ПАР і тим самим розсуває шари молекулярних ланцюгів (рис. 5).

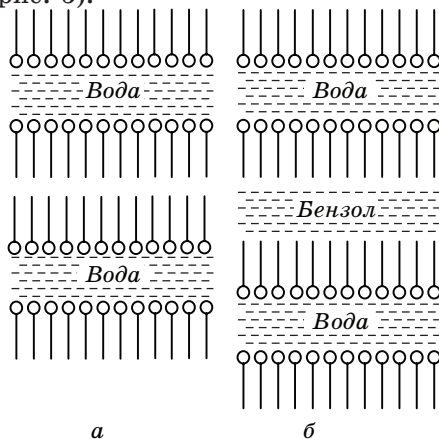


Рис. 5. Солюбілізація бензолу у пластинчастій міцелі ПАР:
а — міцелярний розчин до солюбілізації;
б — міцелярний розчин після солюбілізації

Експериментально встановлено, що солюбілізація вуглеводнів зменшується зі зростанням довжини ланцюга, а солюбілізуюча здатність ПАР у межах одного гомологічного ряду зростає

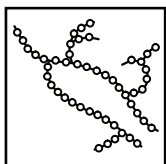
зі збільшенням числа атомів вуглецю. Неіоногенні сполуки мають меншу сольобілізуючу здатність порівняно з іоногенними. Виключно велику сольобілізуючу активність мають біологічно активні колоїдні електроліти — холат і дезоксихолат натрію, які розчиняють жири, що надходять до організму.

5. Застосування колоїдних поверхнево-активних речовин

Застосування колоїдних ПАР пов'язане з їх високою поверхневою активністю. Наприклад, миюча дія пов'язана зі здатністю колоїдних ПАР змочувати тканини, зменшувати міжфазний натяг, утворювати міцні адсорбційні шари, сольобілізувати жири забруднення.

У фармацевтичному виробництві знайшли широке застосування КПАР як стабілізатори та сольобілізатори. Лужні солі вищих карбонових кислот використовують як емульгатори, сольобілізатори, стабілізатори мазей і кремів. Катионоактивні КПАР застосовують як бактерицидні, фунгіцидні, дезінфікуючі засоби. Твіни — це емульгатори, сольобілізатори гормонів, масел, вітамінів, антибіотиків, плуроніки — сольобілізатори вітамінів, антибіотиків, шампунів, зубних паст.

Міцелярні розчини КПАР мають також велике значення для біологічних систем. Сьогодні міцели розглядають як моделі біологічних мембран завдяки схожості деяких властивостей структури мембран та міцел між собою. Міцели солей жовчної кислоти відіграють важливу роль у транспортуванні та адсорбції ліпідів, є сольобілізаторами холестерину, забезпечують виведення ліків з організму тощо.



РОЗДІЛ III. ФІЗИКОХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПЛУК ТА ЇХ РОЗЧИНІВ

ЛЕКЦІЯ №1

Високомолекулярні сполуки.

Класифікація, методи одержання

та деякі властивості високомолекулярних сполук

ЛЕКЦІЯ №2

Розчини високомолекулярних сполук,

їх деякі властивості

Лекція № 1

ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПЛУКИ. КЛАСИФІКАЦІЯ, МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ ТА ДЕЯКІ ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПЛУК

П л а н л е к ц і ї

1. Основні поняття і визначення.
2. Методи одержання високомолекулярних сполук.
3. Полідисперсність високомолекулярних сполук та їх середня молекулярна маса.
4. Класифікація високомолекулярних сполук.
5. Фазові та фізичні стани високомолекулярних сполук.

Л і т е р а т у р а

Основна:

1. Фізична і колоїдна хімія : підруч. для фармац. вузів / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін.; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : Прапор : Вид-во УкрФА, 1999. — С. 336–343.
2. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. — М. : Высш. шк., 1990. — С. 460–465.

Додаткова:

1. Фармацевтична енциклопедія. — 2-ге вид., перероб. і допов. — К. : Моріон, 2010. — 1632 с.
2. Фізична та колоїдна хімія. Збірник задач : навч. посіб. для студ. вищ. фармац. закл. освіти / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко,

Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : Вид-во НФаУ : Золоті сторінки, 2001. — С. 158–173.

3. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. — М. : Химия, 1976. — С. 416–432.

4. Красовский И.В. Физическая и коллоидная химия / И.В. Красовский, Е.И. Вайль, В.Д. Безуглый. — Киев : Вища шк., 1983. — С. 304–337.

5. Мchedlov-Петросян М.О. Колоїдна хімія / М.О. Мchedlov-Петросян, В.І. Лебідь, О.М. Глазкова, О.В. Лебідь ; за ред. М.О. Мchedlova-Петросяна. — Х. : ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2010. — 500 с.

1. Основні поняття і визначення

Хімія високомолекулярних сполук (ВМС) — це галузь науки, що вивчає сполуки, побудовані з великого числа однакових або однотипних атомів і атомних груп, з'єднаних між собою хімічними зв'язками.

Якщо спробувати провести межу між низькомолекулярними і високомолекулярними сполуками, то всі сполуки, що містять у молекулі більше 1500 атомів і мають молярну масу понад 5000–10000 можна назвати *високомолекулярними*. Молекули високомолекулярних сполук, або полімерів, побудовані зі структурних одиниць, що багато разів повторюються, — ланцюгів, які називаються основними і елементарними. Такі молекули зазвичай називають *макромолекулами*.

Назва полімеру складається із префікса полі- та назви вихідного мономера, що входить як основний ланцюг до складу макромолекули полімеру. Наприклад, назва «поліетилен» вказує на те, що склад ланцюга полімеру відповідає елементарному складові (але не структурі) молекули мономера — етилену $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ та ін.

Прикладами природних ВМС можуть служити крохмаль і целюлоза, побудовані з елементарних ланцюгів, що є залишками моносахариду (глюкози), а також білків, елементарні ланцюги яких є залишками амінокислот, сюди ж належать природні каучуки — полімери ізопрену.

Синтетичні ВМС охоплюють область синтетичних волокон і пластичних мас (пластмас). Ці речовини надзвичайно різноманітні за хімічним складом і властивостями. Їх використовують для виготовлення товарів народного споживання, а також деталей і вузлів різноманітних машин і апаратів, зокрема космічних.

Певне застосування знайшли ВМС у медицині та фармації. Їх використовують для виготовлення виробів медичної техніки (інструменти, предмети догляду за хворими, матеріали і вироби для упаковки ліків), у відновній хірургії для заміни втрачених органів (різні протези, деталі штучних шлуночків і стимуляторів серця, апарати «штучна нирка» та ін.). Деякі полімери використовують як речовини спрямованої біологічної дії (ліки або компоненти лікарських форм і композицій).

Можливість застосування ВМС у медицині та фармації визначається за їх взаємодією з організмом. Розрізняють:

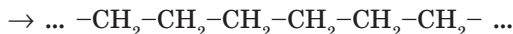
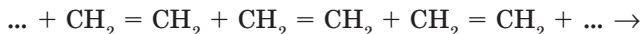
- біоінертні, такі, що не розкладаються в організмі (поліолефіни, кремнійорганічні полімери, полікарбонати та ін.);
- біосумісні, такі, що поступово розчиняються або деструктуються в організмі (полівініловий спирт, поліакриламід та ін.);
- несумісні, що викликають пошкодження тканин організму (поліантрацени, деякі поліаміди, фенолформальдегіди та ін.);
- біоактивні спрямованої дії (полімерні лікарські речовини).

2. Методи одержання високомолекулярних сполук

Розглянемо методи одержання ВМС. Природні ВМС містяться в різних рослинних і тваринних організмах і можуть бути виділені з них за допомогою екстракції, фракційного осадження та інших методів.

Синтетичні ВМС одержують із низькомолекулярних речовин методами полімеризації та поліконденсації.

Полімеризація — це реакція сполучення великого числа молекул низькомолекулярних сполук (мономерів), що містять кратні зв'язки. Реакція не супроводжується виділенням побічних продуктів. Цим методом одержують поліетилен, полівінілхлорид, поліізобутилен та інші ВМС. Наприклад,



або скорочено $n (\text{CH}_2 = \text{CH}_2) \rightarrow (-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$.

етилен

поліетилен

Поліконденсацією називається процес сполучення молекул однакової або різної будови, що супроводжується, як правило, виділенням низькомолекулярних сполук. Вихідні мономери повинні містити в молекулі не менше двох функціональних груп ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ та ін.). При поліконденсації біфункціональних сполук отримують лінійні або циклічні ВМС, а при поліконденсації три- і тетрафункціональних сполук — ВМС простої будови. Наприклад, поліконденсація двоатомних спиртів веде до утворення лінійних простих поліестерів:



ВМС можна одержувати також *методом хімічних перетворень*, коли у готові високомолекулярні сполуки вводять нові функціональні групи, або старі групи заміщують новими.

3. Полідисперсність високомолекулярних сполук та їх середня молекулярна маса

При полімеризації або поліконденсації зазвичай одержують макромолекули різних розмірів. Тому говорять про полідисперсність високомолекулярної сполуки. ВМС, які є сумішами полімергомологів, характеризуються середньою молекулярною масою. Розрізняють *середньочисельну* і *середньомасову* молекулярні маси ВМС.

Середньочисельну молекулярну масу розраховують за формулою:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i}{\sum_{i=1}^n N_i}, \quad (1)$$

де N_i — число молекул, що мають молекулярну масу M_i (N_i — фракція з молекулярною масою M_i), n — число фракцій.

Середньочисельну молекулярну масу ВМС знаходять за допомогою методів, які дозволяють визначати число молекул у досліджуваному розчині. До них належать осмотичний, криоскопічний і ебуліоскопічний методи.

Середньомасову молекулярну масу обчислюють за формулою:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^n N_i M_i}. \quad (2)$$

Середньомасову молекулярну масу ВМС визначають за допомогою методів, що дозволяють встановлювати середній розмір молекул у розчині. До них належать методи дифузії, світлорозсіяння, ультрацентрифугування, седиментації.

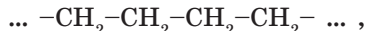
Якщо $\overline{M}_n = \overline{M}_w$, то ВМС монодисперсна. Для полідисперсної ВМС $\overline{M}_n > \overline{M}_w$. Чим сильніше відрізняються молекулярні маси фракцій ВМС, тим більше значення $\overline{M}_n / \overline{M}_w$. Відношення $\overline{M}_n / \overline{M}_w$ називається *коефіцієнтом полідисперсності*. Значні розходження між $\overline{M}_w$ і $\overline{M}_n$ свідчать про розгалужену будову макромолекул.

4. Класифікація високомолекулярних сполук

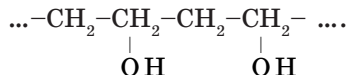
ВМС можна класифікувати за такими ознаками: складом, структурою і формою макромолекул.

За складом основного ланцюга макромолекул ВМС розділяють на такі три групи:

Карболанцюгові ВМС, основні полімерні ланцюги яких побудовані виключно з атомів одного елемента, зокрема вуглецю. Наприклад, поліетилен:



полівініловий спирт:



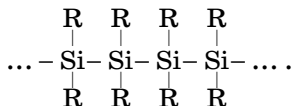
Гетероланцюгові ВМС, основні полімерні ланцюги яких, окрім атомів вуглецю, містять також гетероатоми (N, O, S, P та ін.). Наприклад, полігліколі (поліетиленоксид):



білки, целюлоза тощо.

Елементоорганічні ВМС містять в основних ланцюгах макромолекул атоми елементів, які не входять до складу природних

органічних сполук — кремнію, алюмінію, титану, свинцю, сурми та ін. Наприклад, кремнійорганічні полісиланові сполуки:



Крім органічних, існують також і неорганічні ВМС. До них можна віднести оксиди кремнію і алюмінію, одну з модифікацій сірки (пластична сірка) та ін.

Залежно від типу елементарних ланок ВМС діляться на *гомополімери* і *сополімери*.

Полімери, макромолекули яких складаються з однотипних елементарних ланок, тобто ланок одного і того ж складу, називають *гомополімерами*. Наприклад,



де А — елементарна ланка ланцюга.

Полімери, макромолекули яких складаються з різнотипних ланок (двох і більше) носять назву сумісних полімерів, або *сополімерів*. Наприклад,



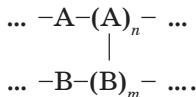
де А і В — елементарна ланка ланцюга.

Полімери, макромолекули яких складаються з блоків різних гомополімерів, що чергуються, називають *блоксополімерами*. Наприклад,



де n і m — число ланок.

Макромолекули одного гомополімера можна приєднати до будь-якої з центральних ланок макромолекули іншого гомополімера. Полімери такої структури одержали назву зщеплених сополімерів. Наприклад,



Нині встановлено зв'язок між будовою ВМС і практично важливими їх властивостями. Тому хімік подібно до архітектора може, скріплюючи або розсуваючи ланцюги, додаючи полярні групи і замісники різних розмірів, конструювати матеріали

з наперед заданими властивостями відповідно до мети їх практичного застосування. Так були одержані матеріали для екіпірування космонавтів.

За структурою полімерного ланцюга ВМС розділяють на *лінійні*, *розгалужені* і *просторові* (сітчасті або тривимірні) (рис. 1).

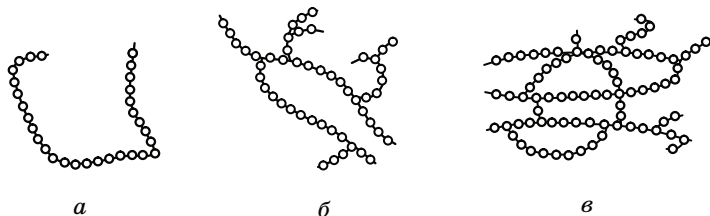


Рис. 1. Структури ВМС:

а — лінійна; *б* — розгалужена; *в* — просторова

Макромолекули *лінійних* ВМС — це довгі зигзагоподібні ланцюги (рис. 1, *а*), скручені у спіралі або клубки. Вони не мають багатоланкових відгалужень від основного ланцюга, але можуть містити ті, що заміщають групи різних розмірів. Прикладами лінійних полімерів є природний каучук, целюлоза та ін.

Макромолекули *розгалужених* полімерів (рис. 1, *б*) — це ланцюги різної довжини з різною кількістю бокових відгалужень. За хімічним складом бокові відгалуження можуть відрізнятися від ланок основного ланцюга. Так побудовані макромоллекули крохмалю.

Просторові, або *сітчасті*, полімери (рис. 1, *в*) складаються з довгих багатоланкових ланцюгів, з'єднаних ковалентними зв'язками в єдину просторову сітку в напрямку перпендикулярному до основних ланцюгів. Довжина повздовжніх ланцюгів і частота розташування поперечних зв'язків можуть бути різними. Типовим прикладом полімеру з просторовою структурою є вулканізований каучук, що складається з каучукових молекул, «зшитих» одна з одною сірчаними містками.

За формою макромолекул розрізняють *глобулярні* і *фібрилярні ВМС*. У глобулярних ВМС макромоллекули згорнуті

в кулясті утворення — глобули. Вони зустрічаються у живих організмах і відіграють важливу роль, пов'язану з живленням і перенесенням речовин (рослинні білки, кров'яні тільця та ін.).

Фібрилярні ВМС складаються з лінійних або малорозгалужених макромолекул, які за рахунок міжмолекулярної взаємодії утворюють надмолекулярні структури у вигляді асиметричних пачок молекул — фібрил. Прикладами таких ВМС є целюлозне волокно, поліакрилат натрію, колаген та ін.

Від форми і будови макромолекул залежать багато властивостей ВМС. Якщо взяти просторові (сітчасті) ВМС, то їх «зшивання» відбувається у просторі, макромолекули стають тривимірними утвореннями і перетворюються на жорсткі системи з характерними для них властивостями — нерозчинністю, відсутністю плавкості, еластичності, пластичності тощо. Із лінійною і розгалуженою формою макромолекул пов'язані дуже цінні механічні властивості різних волокнистих речовин (бавовняних, вовняних, шовкових тощо) можливість їх прядіння, кручення, плетіння, гнучкість, еластичність та ін. Їх специфічні властивості зумовлені такими особливостями:

1. Існуванням *двох різних типів зв'язків — хімічних зв'язків* (енергія яких складає близько сотень кДж на моль), що з'єднують атоми в ланцюги, і *міжмолекулярних* (з енергією порядку одиниць кДж на моль), які зв'язують між собою макромолекулярні ланцюги.

2. *Гнучкість ланцюгів* пов'язана з вільним обертанням їх ланок, тобто із здатністю полімерних ланцюгів змінювати свою конформацію.

Конформації — це енергетично нерівноцінні форми молекул, які переходять одна в одну без розриву хімічних зв'язків шляхом простого повороту ланок ланцюга. Такі зміни можуть відбуватися як за рахунок теплового руху окремих ланок (обертання навколо простих зв'язків основного ланцюга), так і за рахунок зовнішніх дій (механічних сил тощо).

Гнучкість полягає в тому, що окремі ділянки (ланки) довгої ланцюгової молекули при накладенні впливу можуть

переміщатися, і ланцюг в цілому може приймати різні конформації (рис. 2).

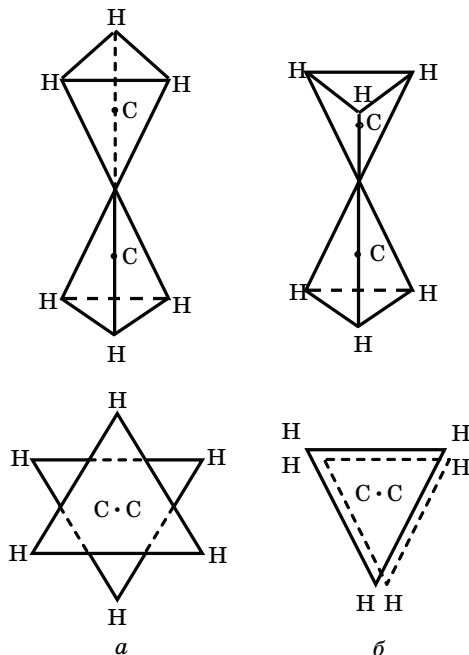


Рис. 2. Схема просторового розташування атомів у молекулі етану (внизу — проекції молекули):

a — *транс*-положення; *б* — *цис*-положення

Для повнішого розуміння зв'язку між будовою і властивостями необхідно розглянути фазові і фізичні стани ВМС.

5. Фазові та фізичні стани високомолекулярних сполук

Як відомо, речовини можуть знаходитися в трьох фазових станах — газоподібному, рідкому і твердому. Полімери можуть бути тільки в конденсованому стані (рідкому чи твердому), оскільки температура їх кипіння вища за температуру розкладання.

Твердому агрегатному стану полімера відповідають два фазові стани: кристалічний та аморфний. Фазові стани визначаються ступенем впорядкованості молекул у речовині. *Кристалічний*

фазовий стан характеризується наявністю тривимірного дальнього порядку в розташуванні атомів і молекул, який дотримується на відстанях, що перевищують у сотні і тисячі разів розміри молекул. *Аморфний* фазовий стан характеризується відсутністю кристалічної решітки. У цьому стані спостерігається ближній порядок — впорядкованість структурних елементів тільки поблизу даної молекули. Аморфну структуру при кімнатній температурі мають натуральний каучук, целюлоза, синтетичні каучуки та ін. Кристалічними ВМС є, наприклад, поліетилен, поліаміди.

Високий ступінь впорядкованості молекул у полімерів може досягатися шляхом взаємної орієнтації їх ланцюгів за відсутності орієнтації ланок. При цьому полімер є двофазною системою, тобто в ньому співіснують кристалічна і аморфна фази.

Аморфні лінійні полімери залежно від температури можуть бути в трьох фізичних станах: пружнотвердому (склоподібному), високоеластичному (каучукоподібному) і пластичному (в'язкотекучому).

Склоподібний стан характеризується наявністю коливального руху атомів, що входять до складу ланцюга, біля положення рівноваги. *Високоеластичному* стану властивий коливальний рух ланок, внаслідок якого ланцюг ВМС набуває здатності згинатися. *В'язкотекучий* стан характеризується рухливістю всієї макромолекули як єдиного цілого.

При нагріванні полімеру спочатку виявляється коливальний рух ланок і тільки при більш високій температурі — рух ланцюгів. Отже, при підвищенні температури аморфний лінійний полімер переходить із склоподібного у високоеластичний, а потім у в'язкотекучий стан. При зниженні температури полімер проходить усі три стани в зворотному порядку.

Взаємні переходи цих станів відображаються на фізичних властивостях полімерів і супроводжуються зміною механічних властивостей, що можна відобразити у вигляді термомеханічних кривих. На рис. 3 наведено залежність відносної деформації $\Delta l/l$ від температури для лінійного полімеру. Термомеханічна крива має три ділянки. Ділянка I відповідає склоподібному стану, для якого характерні малі деформації; ділянка II — високоеластичному стану з великими оборотними деформаціями. При досить високих температурах полімер переходить з високоеластичного

стану у в'язкотекучий. Цей перехід супроводжується різким збільшенням деформації (ділянка III).

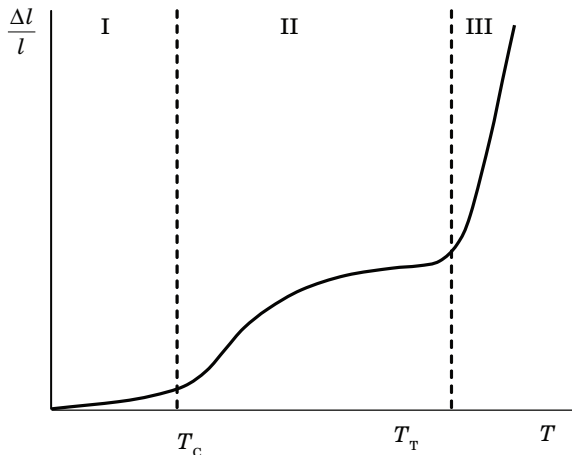


Рис. 3. Термомеханічна крива лінійного полімеру

Середні температури областей переходу називаються *температурами переходу*. Температура переходу зі склоподібного у високоеластичний стан (і назад) називається *температурою склування* T_c , температура переходу з високоеластичного у в'язкотекучий стан (і назад) — *температурою текучості* T_t .

Різні полімери мають різні T_c і T_t і інтервал $T_c - T_t$, який залежить від будови та довжини макроланцюга. Інтервал $T_c - T_t$ характеризує область температури, в якій зберігаються високоеластичні властивості ВМС. Полімери з короткими ланцюгами можуть бути лише в двох фізичних станах: склоподібному і в'язкотекучому, тобто $T_c - T_t$. Із збільшенням довжини ланцюга зростає інтервал $T_c - T_t$, тобто посилюються еластичні властивості полімеру.

Температура склування характеризує таку важливу властивість полімеру, як морозостійкість. Чим нижча T_c , тим більш морозостійким є полімер, отже, його еластичність зберігається при більш низьких температурах. Наприклад, натуральний каучук має $T_c = -70^\circ\text{C}$, а поліметилметакрилат (органічне скло) — $T_c = 100^\circ\text{C}$. Температура текучості також є важливою характеристикою, яку враховують при переробці полімеру.

Лекція № 2

РОЗЧИНИ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК, ЇХ ДЕЯКІ ВЛАСТИВОСТІ

П л а н л е к ц і ї

1. Загальна характеристика розчинів високомолекулярних сполук.
2. Розчинення і набухання високомолекулярних сполук.
3. Агрегативна стійкість розчинів високомолекулярних сполук.
4. В'язкість розчинів високомолекулярних сполук.
5. Осмотичний тиск розчинів високомолекулярних сполук.
6. Мембранна рівновага Доннана.
7. Поліелектроліти.
8. Коацервація.

Л і т е р а т у р а

Основна:

1. Фізична і колоїдна хімія : підруч. для фармац. вузів / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : Прапор : Вид-во УкрФА, 1999. — С. 343–355.
2. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. — М. : Высш. шк., 1990. — С. 365–374.

Додаткова:

1. Фармацевтична енциклопедія. — 2-ге вид., перероб. і допов. — К. : Моріон, 2010. — 1632 с.
2. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. — М. : Химия, 1976. — С. 432–481.

3. Красовский И.В. Физическая и коллоидная химия / И.В. Красовский, Е.И. Вайль, В.Д. Безуглый. — Киев : Вища шк., 1983. — С. 319–337.

4. Мchedlov-Петросян М.О. Колоїдна хімія / М.О. Мchedlov-Петросян, В.І. Лебідь, О.М. Глазкова, О.В. Лебідь ; за ред. М.О. Мchedlova-Петросяна. — Х. : ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2010. — 500 с.

5. Фізична та колоїдна хімія. Збірник задач : навч. посіб. для студ. вищ. фармац. навч. закл. / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : Вид-во НФаУ : Золоті сторінки, 2001. — С. 158–173.

1. Загальна характеристика розчинів високомолекулярних сполук

Завдяки великій молекулярній масі розміри молекул ВМС у розчинах близькі до розмірів частинок дисперсної фази, тому певні властивості розчинів ВМС схожі на властивості дисперсних систем (невелика швидкість дифузії макромолекул, світло-розсіювання, здатність до діалізу та ультрафільтрації). У зв'язку з цим розчини полімерів дуже тривалий час помилково відносили до колоїдних систем.

Вперше припущення про молекулярну форму стану полімерів у розчинах висловив Штаудінгер (1881–1965), а пізніше В.А. Каргін (1907–1969) із співробітниками довели термодинамічну стійкість розчинів полімерів, яка є основною відмінністю їх від дисперсних систем. Насправді розчини ВМС є істинними, бо вони гомогенні, рівноважні, оборотні, їх властивості не змінюються в часі. Але слід зазначити, що рівновага в цих системах настає дуже повільно. Щоб одержати рівноважний розчин, який не змінює своєї будови і властивостей, необхідно витримати його тривалий час.

Проте полімери розчиняються не у всіх розчинниках, тому вони можуть утворювати і ліофільні дисперсні системи. Через це сьогодні розчини ВМС вивчають у курсі колоїдної хімії.

2. Розчинення і набухання високомолекулярних сполук

Механізм розчинення полімерів відрізняється від механізму розчинення низькомолекулярних речовин. При розчиненні полімерів відбувається дифузія молекул розчинника в об'єм полімеру. У початковий період молекули розчинника проникають у «порожнечі» між макроланцюгами полімеру. При цьому відбувається зменшення загального об'єму системи. Це явище називається *контракцією* (V). Контракція супроводжується виділенням теплоти сольватації і в більшості випадків підпорядковується емпіричному рівнянню:

$$V = am(b + m), \quad (1)$$

де m — маса рідини, що поглинута 1 г полімеру, a , b — сталі величини.

Далі міжмолекулярні зв'язки в полімері слабшають, і молекули розчинника все більше проникають вглиб полімеру. Об'єм його збільшується, а загальний об'єм системи залишається постійним. Односторонній процес проникнення молекул розчинника у фазу полімеру називається *набуханням*.

Залежно від будови макроланцюга і характеру взаємодії макромолекул між собою і молекулами розчинника, розрізняють *обмежене* і *необмежене* набухання.

Необмежене набухання — це набухання, яке самодовільно переходить у розчинення, при цьому утворюється однофазна гомогенна система.

Обмеженим набуханням називається процес взаємодії полімеру з низькомолекулярною рідиною, обмежений стадією набухання. Самодовільне розчинення полімеру не відбувається, тобто ланцюги полімеру повністю не відділяються один від одного. При цьому утворюються дві співіснуючі фази. Одна фаза є насиченим розчином низькомолекулярної рідини в полімері (гель, драглі), а інша — чистою низькомолекулярною рідиною. Ці фази розділені видимою поверхнею розділу і знаходяться в рівновазі.

Процес набухання кількісно характеризується *ступенем* і *швидкістю набухання*. *Ступінь набухання* (α) виражається кількістю рідини, поглиненою одиницею маси

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (2)$$

або об'єму полімеру

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0}, \quad (3)$$

де m_0 , V_0 — маса, об'єм вихідного полімеру, m , V — маса, об'єм набухлого полімеру.

Ступінь набухання змінюється в часі. Залежність $\alpha = f(\tau)$ виражається кривою, що характеризує кінетику набухання. На рис. 1 наведені кінетичні криві для обмеженого (крива 1) і необмеженого (крива 2) набухання. При обмеженому набуханні α досягає граничного (максимального) значення $\alpha_{\max}$, при необмеженому — крива проходить через максимум, після якого α спадає до нуля за рахунок поступового розчинення полімеру.

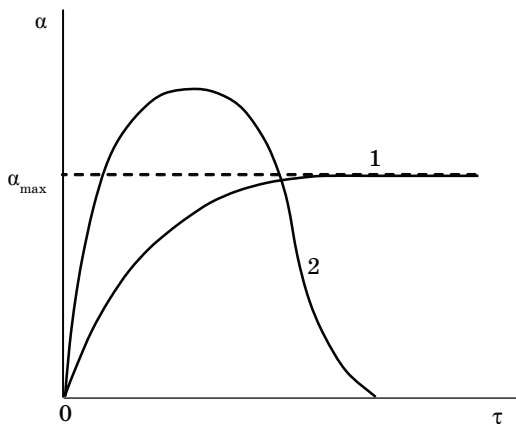


Рис. 1. Кінетичні криві набухання:

1 — обмежене набухання; 2 — необмежене набухання

Аналітично ці криві можна представити диференціальним рівнянням:

$$d\alpha/d\tau = k/(\alpha_{\max} - \alpha_{\tau}), \quad (4)$$

де k — константа швидкості набухання, α_{τ} — ступінь набухання у момент часу τ . Після інтегрування рівняння набуває вигляду:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_{\tau}}. \quad (5)$$

За рівнянням (5) визначають константу швидкості набухання ВМС.

На здатність полімерів утворювати гомогенні системи з низькомолекулярними речовинами впливають різні фактори. Одним із таких факторів є природа полімеру і розчинника. Набухання і розчинення аморфних лінійних полімерів залежить від полярності полімеру і розчинника. Якщо ланки ланцюгів і молекули розчинника близькі за полярністю, то має місце набухання і розчинення полімеру. Якщо ланки ланцюгів полімеру і молекул значно відрізняються за полярністю, то набухання і розчинення не відбувається.

Іншим фактором, що впливає на розчинність полімерів, є гнучкість ланцюга полімеру. Полімери з гнучкими ланцюгами, як правило, необмежено набухають, тобто розчиняються. Велику гнучкість мають ланцюги неполярних полімерів, які необмежено розчиняються в будь-якій неполярній рідині.

Певний вплив на процеси набухання і розчинення чинять молекулярна маса і кристалічність полімеру.

Із збільшенням молекулярної маси полімеру здатність до розчинення в одному і тому ж розчиннику знижується. Кристалічні полімери розчиняються значно гірше, ніж аморфні. Це пояснюється наявністю сильної міжмолекулярної взаємодії. Тому при кімнатній температурі кристалічні полімери, як правило, не розчиняються навіть у рідинах, схожих за полярністю.

Відповідно до другого закону термодинаміки розчинення полімерів відбуватиметься самочинно лише при зменшенні енергії Гіббса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0. \quad (6)$$

Це можливо в двох випадках:

- якщо розчинення перебігає з виділенням теплоти і $\Delta H < 0$. Це має місце при розчиненні полярних полімерів у полярних розчинниках. Енергія сольватації полярних груп полімеру більша, ніж витрати енергії на подолання сил зчеплення макромолекул одна з одною;
- за умови, що $\Delta S > 0$. Для процесів розчинення зміна ентропії завжди позитивна. Завдяки великій величині ΔS змішування деякі полімери здатні розчинятися навіть з поглинанням теплоти, оскільки ΔG може зменшуватися за рахунок ентропійного фактора.

Нарешті, відзначимо ще одну важливу особливість набухання ВМС. Набухання завжди супроводжується характерним явищем — виникненням *тиску набухання*, який в окремих випадках сягає десятків і сотень мегапаскалів. Руйнівна дія такого тиску підтверджується таким прикладом: у тріщини скелі забивали дерев'яні клини і потім заливали воду, клини набухали у воді, прагнули збільшити свої розміри і тим самим створювали тиск, що руйнував скелю.

Тиск набухання можна розрахувати за емпіричним рівнянням Позняка:

$$\pi = kc^n, \quad (7)$$

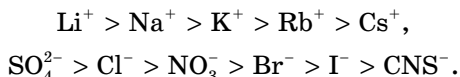
де k і n — сталі, що залежать від температури, природи полімеру і розчинника, c — кількість сухої речовини в одиниці об'єму набухаючих драглів.

3. Агрегативна стійкість розчинів високомолекулярних сполук

Розчини ВМС, якщо вони знаходяться в термодинамічній рівновазі, є агрегативно і седиментаційно стійкими системами. Для них характерний броунівський рух і дифузія. При введенні в них великої кількості електролітів спостерігається виділення ВМС з розчину, тобто їх розшарування. Це явище одержало назву *висолювання*. Концентрацію електроліту, при якій настає швидке осадження ВМС, називають *порогом висолювання* ВМС. Явище висолювання принципово відрізняється від явища коагуляції золів електролітами. Коагуляція золів відбувається при введенні порівняно невеликих кількостей електроліту і є необоротним процесом. Висолювання — це оборотний процес: після видалення з осаду електроліту ВМС знову можна розчинити з утворенням істинного розчину.

Різний і механізм цих явищ. Коагуляція золів відбувається внаслідок стиснення подвійного електричного шару і зменшення або зникнення електричного заряду на поверхні колоїдної частинки. Виділення ж ВМС з її розчину за допомогою електроліту пояснюється зменшенням розчинності ВМС у розчині електроліту.

За висолюючою дією катіони і аніони утворюють ліотропні ряди, що відповідають ступеню їх гідратації:



Чим більша здатність іона зв'язувати розчинник, тим більшу висолуючу дію він має. Висолювання лежить в основі одного з методів фракціонування ВМС.

4. В'язкість розчинів високомолекулярних сполук

Одна з важливих особливостей розчинів ВМС полягає в тому, що їх в'язкість є значно більшою за в'язкість розчинів низькомолекулярних речовин. Навіть розбавлені розчини їх малотекучі у порівнянні з чистим розчинником. Тільки дуже розбавлені розчини ВМС підпорядковуються основним законам в'язкої течії Ньютона і Пуазейля. Причина аномалії течії обумовлена довжиною і формою макромолекул, а також наявністю різних структур та їх залишків у розчині. Ф.М. Шведов і Бінгам припустили, що текучість систем з різними структурами почнеться лише тоді, коли напруга зрушення (P), що обумовлює течію, перевищить певне критичне значення (P_T), необхідне для руйнування структури:

$$P - P_T = \eta'(du/dx) \text{ або } P = \eta'(du/dx) + P_T, \quad (8)$$

де P — напруга зсуву, що підтримує текучість рідини, du/dx — градієнт швидкості руху рідини, P_T — межа текучості, η' — пластична в'язкість.

Тобто, коли почне дотримуватися умова $P - P_T > 0$, таку течію Бінгам називає пластичною, а критичну (граничну) напругу зсуву P_T — межею текучості. Очевидно, що за відсутності структурної сітки значення P_T дорівнює нулю і рівняння Шведова-Бінгама переходить у рівняння Ньютона

$$P = \eta (du/dx),$$

а пластична в'язкість η' — в істинну η .

На текучість розчинів ВМС та їх в'язкість великий вплив може чинити також зміна форми макромолекул. При накладенні зовнішнього тиску можливе розпрямлення полімерних клубків — частинок і їх орієнтація за напрямом течії. Внаслідок орієнтації макромолекул гідродинамічний опір потоку і в'язкість

розчинів зменшується. При відносно великих концентраціях розчинів розпрямлення і орієнтація макромолекул ускладнюється. Тому при підвищенні концентрації розчинів в'язкість збільшується більш різко, ніж передбачає рівняння Ейнштейна:

$$\eta_{\text{пит}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \alpha \varphi, \quad (9)$$

$\eta_{\text{пит}}$ — питома в'язкість, η_0 — в'язкість дисперсійного середовища, φ — об'ємна частка дисперсної фази, α — коефіцієнт форми частинок (для сферичних частинок $\alpha = 2,5$).

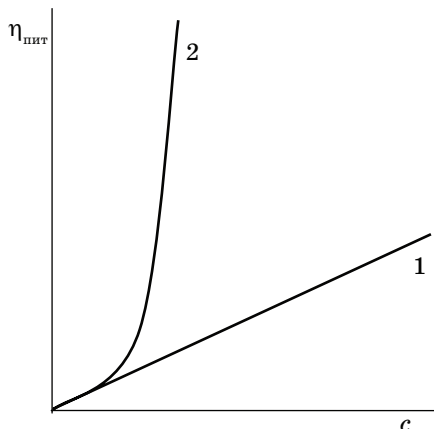


Рис. 2. Залежність питомої в'язкості від концентрації розчинів

На рис. 2 наведено залежність (схематична) питомої в'язкості $\eta_{\text{пит}}$ від концентрації c для водних розчинів сахарози (НМС) крива 1 і казіїнату натрію (ВМС) крива 2. Для розчинів НМС ця залежність виражається прямою лінією (підпорядковується закону Ейнштейна), а для розчину ВМС в'язкість зростає дуже різко за кривою, оберненою випуклістю до осі концентрацій. Причину такої аномалії можна пояснити міжмолекулярною взаємодією макромолекул ВМС одна з одною і молекулами розчинника. Для обліку цих взаємодій Хагінс запропонував рівняння:

$$\eta_{\text{пит}}/c = [\eta](1 + k' [\eta]c + k'' [\eta]^2 c^2), \quad (10)$$

де $\eta_{\text{пит}}/c$ — приведена (до одиниці концентрації) в'язкість, $\eta_{\text{пит}} = \eta_{\text{відн}} - 1$, $\eta_{\text{відн}} = \eta/\eta_0$, k' — стала, що характеризує взаємодію макромолекул з розчинником, k'' — стала, що визначає взаємодію між макромолекулами, $[\eta]$ — характеристична в'язкість, значення якої знаходять шляхом екстраполяції величини $\eta_{\text{пит}}/c$ до нульової концентрації розчину (рис. 3):

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{пит}} / c.$$

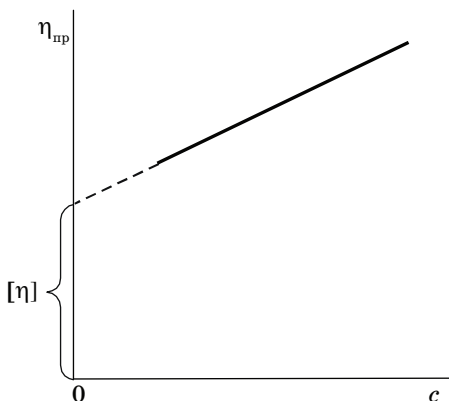


Рис. 3. Залежність приведеної в'язкості від концентрації розчину полімеру

Залежність характеристичної в'язкості від природи полімеру описується *узагальненим рівнянням Штаудінгера*. Його також називають *рівнянням Марка-Куна-Хауїнка*:

$$[\eta] = KM^{\alpha}, \quad (11)$$

де M — молекулярна маса ВМС, K і α коефіцієнти, сталі для даного гомологічного ряду полімеру і розчинника.

Величина α характеризує форму макромолекул у розчині і пов'язана з гнучкістю їх ланцюгів. Значення α знаходиться в межах 0,5–1,0. Для жорстких макромолекул $\alpha = 1$.

5. Осмотичний тиск розчинів високомолекулярних сполук

Розчини ВМС мають значний осмотичний тиск, що широко використовується для визначення їх молекулярної маси. З підвищенням концентрації розчинів ВМС їх осмотичний тиск перстає підпорядковуватися закону Вант-Гоффа і зростає швидше (причина — гнучкість ланцюгів ВМС, які поведуться як декілька коротких молекул). Його розраховують за рівнянням Галлера:

$$\pi = cRT/M + bc^2, \quad (12)$$

де π — осмотичний тиск, Па, M — молекулярна маса ВМС, $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$, c — масова концентрація розчину, $\text{г} \cdot \text{м}^{-3}$, b — константа,

що характеризує відхилення від закону Вант-Гоффа та залежить від природи ВМС і розчинника. Рівняння (12) може бути перетворено в рівняння прямої:

$$\pi/c = RT/M + bc. \quad (13)$$

На графіку залежності приведенного осмотичного тиску π/c від концентрації c (рис. 4) константу b визначають як тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис ($\operatorname{tg} \alpha = b$), а відрізок, що відтинається на осі ординат, $B = \left[\frac{\pi}{c} \right] = RT/M$, величину якого використовують для розрахунку молярної маси ВМС:

$$M = RT / \left[\frac{\pi}{c} \right].$$

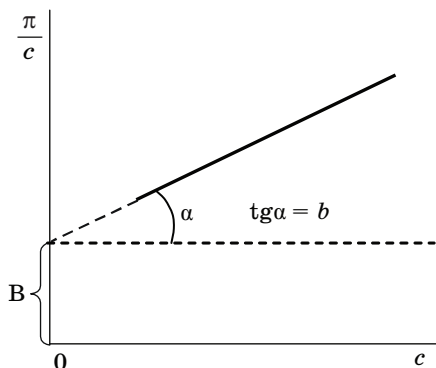


Рис. 4. Залежність $\frac{\pi}{c}$ від концентрації розчину полімеру

При вимірюванні осмотичного тиску розчинів поліелектролітів, в яких містяться сторонні, низькомолекулярні електроліти, що важко видаляються, слід вводити поправки на мембранну рівновагу Доннана.

6. Мембранна рівновага Доннана

Мембранною рівновагою Доннана називають рівновагу, яка встановлюється у системі розчинів, що розділені мембраною, непроникною хоча б для одного виду присутніх у системі іонів.

Іон, який затриманий мембраною, називається недіалізованим іоном. Наявність недіалізованого іона призводить

до нерівноважного розподілу іонів по обидві сторони мембрани при рівноважному стані системи. Припустимо, що ліворуч від мембрани знаходиться білок у вигляді солі RNa , де R — високомолекулярний аніон, який не проходить через мембрану (недіалізований іон). Праворуч від мембрани знаходиться розчин хлориду натрію. Для іонів Na^+ і Cl^- мембрана проникна. До початку досліду і при рівновазі розподіл іонів буде таким:

До досліду				При рівновазі				
$[R^-]_1$	$[Na^+]_1$	$[Na^+]_2$	$[Cl^-]_2$	$[R^-]_1$	$[Na^+]_1$	$[Cl^-]_1$	$[Na^+]_2$	$[Cl^-]_2$
c_1	c_1	c_2	c_2	c_1	$(c_1 + x)$	x	$c_2 - x$	$c_2 - x$
мембрана				мембрана				

де c_1 і c_2 — концентрація іонів ліворуч і праворуч від мембрани (вертикальна лінія позначає мембрану). Після приведення нерівноважної системи в контакт через мембрану відбувається дифузія іонів Na^+ і Cl^- . Припустимо, що перейшло x моль $NaCl$. При рівновазі добуток концентрації дифундуючих іонів по обидві сторони мембрани має бути однаковим (недіалізовані іони не враховуються):

$$[Na^+]_1 \cdot [Cl^-]_1 = [Na^+]_2 \cdot [Cl^-]_2$$

або

$$(c_1 + x)x = (c_2 - x)(c_2 - x).$$

Розв'язавши рівняння, знаходимо x :

$$x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2}. \quad (14)$$

Одержане рівняння називається рівнянням Доннана.

Осмотичний тиск розчину внаслідок встановлення рівноваги Доннана буде дорівнювати:

$$\pi = \pi_1 + \pi_2 + \pi_3 - 2\pi_4, \quad (15)$$

де $\pi_1 = RTc_1$ — осмотичний тиск, обумовлений високомолекулярними іонами R^- , $\pi_2 = RT(c_1 + x)$ — осмотичний тиск іонів Na^+ у розчині, $\pi_3 = RT \cdot (x)$ — осмотичний тиск іонів Cl^- у розчині, $\pi_4 = RT(c_2 - x)$ — осмотичний тиск іонів Na^+ і Cl^- ззовні розчину.

Підставивши значення осмотичного тиску $\pi_1, \pi_2, \pi_3, \pi_4$ у рівняння (15), маємо:

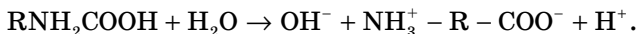
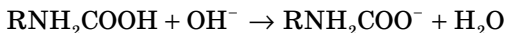
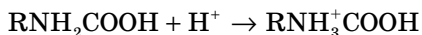
$$\pi = RT \left(\frac{2c_1^2 + 2c_1c_2}{c_1 + 2c_2} \right). \quad (16)$$

7. Поліелектроліти

Поліелектролітами називають ВМС, що містять іоногенні групи і здатні в розчинах розпадатися на іони. За характером утворюваних іонів поліелектроліти поділяють на три групи:

- поліелектроліти, що містять кислотні групи: $-\text{COO}^-$, $-\text{OSO}_3^-$;
- поліелектроліти, що містять основні групи, наприклад $-\text{NH}_3^+$;
- поліелектроліти, що містять одночасно як кислотну, так і основну групи. Такі поліелектроліти називаються *поліамфолітами*.

Найважливішими представниками поліелектролітів є білки. Залежно від рН розчину макроіони білків мають позитивний заряд за рахунок груп $-\text{NH}_3^+$ або негативний заряд за рахунок груп $-\text{COO}^-$. При певному значенні рН, яке називають *ізоелектричною точкою (IET)*, число іонізованих основних груп білка дорівнює числу іонізованих кислотних груп. Дисоціацію білка при $\text{pH} < \text{IET}$, $\text{pH} > \text{IET}$ і в IET можна зобразити рівняннями:



У зарядженому стані ланцюги білків мають витягнуту форму, а в IET макромолекули згортаються в клубок. Внаслідок цього в IET зменшується осмотичний тиск, гірше відбувається набухання, падає до нуля електрична рухливість, зменшується в'язкість розчинів білка (рис. 5). Зміна вказаних властивостей розчинів білка залежно від рН середовища лежить в основі методів визначення ізоелектричної точки білка.

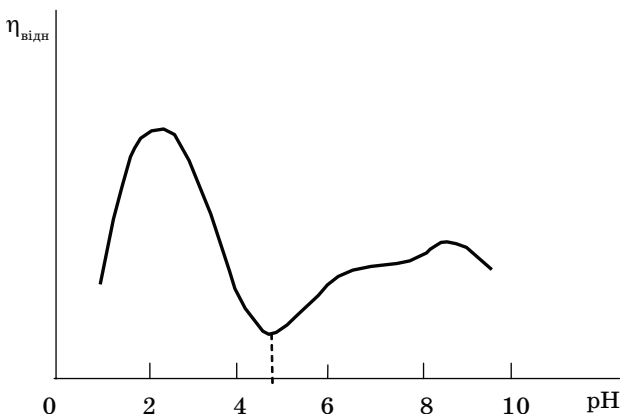


Рис. 5. Залежність в'язкості розчину желатину від pH середовища

8. Коацервація

У концентрованих розчинах ВМС макромолекули можуть взаємодіяти одна з одною, утворюючи так звані асоціати. Із збільшенням концентрації розчинів або зі зміною температури розмір і тривалість існування асоціатів збільшуються. Асоціати стають настільки великими і міцними, що їх можна розглядати як нову фазу. Процес виділення цієї фази у вигляді найдрібніших крапель, що приводить до розшарування системи, і називається *коацервацією*. Збагачена розчиненою речовиною фаза називається *коацерватом* (при повному розшаруванні — коацерватним шаром), фаза з малою концентрацією розчиненої речовини, що знаходиться у рівновазі з коацерватом, — *рівноважною рідиною*.

Явище коацервації використовується у фармації при мікрокапсулюванні з метою захисту лікарських речовин від дії навколишнього середовища.

Навчальне видання

Кабачний Володимир Іванович

Колеснік Віктор Петрович

Грицан Людмила Дмитрівна

Томаровська Тетяна Олександрівна

Блажесєвський Микола Євстахійович

ЛЕКЦІЇ З КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

Навчальний посібник для студентів
вищих фармацевтичних навчальних закладів

За редакцією
В.І. Кабачного

Коректор *Тетяна Дубіна*
Комп'ютерний набір *Олени Мозгової*
Комп'ютерне верстання *Миколи Волощука*
Оформлення обкладинки *Тетяни Пархоменко*

Формат 60 × 84/16. Ум. друк. арк. 10,23.
Тираж 500 пр. Зам. №1159.

Національний фармацевтичний університет
вул. Пушкінська, 53, м. Харків, 61002
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК №3430 від 11.03.2009 р.

ТОВ «Золоті сторінки»
вул. Маршала Бажанова, 28, м. Харків, 61002
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК №276 від 12.12.2000 р.