

О. О. Стрельцова, А. Ф. Тимчук, К. М. Менчук

КОЛОЇДНА ХІМІЯ

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ

О. О. Стрельцова, А. Ф. Тимчук, К. М. Менчук

КОЛОЇДНА ХІМІЯ

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК
для студентів спеціальності
226 «Фармація, промислова фармація»

ОДЕСА
ОНУ
2021

УДК 544.7
C844

Автори:

О. О. Стрельцова, доктор хімічних наук, професор, завідувачка кафедри фізичної та колоїдної хімії;

А. Ф. Тимчук, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії;

К. М. Менчук, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри клінічної хімії і лабораторної діагностики.

Рецензенти:

А. С. Труба, кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету імені І. І. Мечникова;

М. В. Нестеркіна, кандидат хімічних наук, доцент кафедри органічних і фармацевтичних технологій Державного університету «Одеська політехніка».

*Рекомендовано до друку методичною радою
ОНУ імені І. І. Мечникова.
Протокол № 4 від 7.06. 2021 року.*

Стрельцова О. О.

C844 Колоїдна хімія: навч.-метод. посіб. для студентів спец. 226 «Фармація, промислова фармація» / О. О. Стрельцова, А. Ф. Тимчук, К. М. Менчук¹. – Одеса: Одес. нац. ун-т імені І. І. Мечникова, 2021. – 128 с.

ISBN 978-617-689-335-6

Навчально-методичний посібник складено відповідно з програмою дисципліни «Колоїдна хімія» для студентів спеціальності 226 «Фармація. Промислова фармація». Дисципліна «Колоїдна хімія» включає курс лекцій, лабораторний практикум, самостійну роботу студентів. У відповідності з розділами лекційного курсу, посібник містить теоретичні уявлення, програму курсу, тести, питання для самостійного контролю.

Посібник може бути використаний також для студентів спеціальностей Хімія, Біологія.

УДК 544.7

ISBN 978-617-689-335-6

- © Стрельцова О. О., Тимчук А. Ф., Менчук К. М.¹, 2021
- © Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2021
- © Одеський національний медичний університет¹, 2021

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
Зміст навчальної дисципліни.....	7
Визначення та основні напрямки розвитку колоїдної хімії.....	10
Розділ 1. ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА.....	14
1.1. Термодинаміка поверхневих явищ.....	14
1.2. Змочування і розтікання. Крайовий кут змочування	18
1.3. Адсорбція та її зв'язок з параметрами системи	22
1.4. Адсорбційні рівноваги. Адсорбція на межі тверде тіло – газ.	28
1.5. Адсорбція на межі розчин – газ.....	39
Контрольні питання до Розділу 1.....	42
Підготовка до тестування за темою «Поверхневі явища».....	43
Розділ 2. ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ. КЛАСИФІКАЦІЇ, ОДЕРЖАННЯ ТА ОЧИСТКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ.....	50
2.1. Класифікації дисперсних систем	50
2.2. Одержання та очистка дисперсних систем.....	54
2.2.1. Диспергаційні методи одержання дисперсних систем...	55
2.2.2. Конденсаційні методи одержання дисперсних систем...	56
2.3. Очистка колоїдних розчинів.....	57
2.4. Будова міцел гідрозолів.....	59
Контрольні питання до Розділу 2.....	60
Підготовка до тестування за темою «Дисперсні системи. Класифікації, одержання та очистка дисперсних систем».....	61
Розділ 3. МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ.....	67
3.1. Броунівський рух.....	67
3.2. Дифузія в істинних розчинах та колоїдних системах.....	68
3.3. Осмотичний тиск.....	71
3.4. Седиментація та седиментаційна стійкість	73
3.4.1. Седиментаційний аналіз.....	76
Контрольні питання до Розділу 3.....	81
Розділ 4. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ.....	82
4.1. Розсіяння світла дисперсними системами.....	82
4.2. Поглинання світла і забарвлення золів.....	87
Контрольні питання до Розділу 4.....	88
Розділ 5. ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ.....	89
5.1. Поняття про електрокінетичні явища.....	89
5.2. Будова подвійного електричного шару.....	90

5.3. Вплив електролітів на величину електрокінетичного потенціалу.....	93
Контрольні питання до Розділу 5.....	95
Підготовка до тестування за темами «Молекулярно-кінетичні, оптичні та електричні властивості дисперсних систем».....	95
Розділ 6. СТІЙКІСТЬ ТА КОАГУЛЯЦІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ.....	98
6.1. Стійкість ліофобних дисперсних систем.....	98
6.2. Кінетика коагуляції.....	100
6.3. Теорія стійкості гідрофобних колоїдів ДЛФО.....	101
6.4. Основні механізми коагуляції золів електролітами.....	102
6.5. Особливі явища при коагуляції золів. Неправильні ряди або зони коагуляції.....	104
Контрольні питання до Розділу 6.....	106
Підготовка до тестування за темою «Стійкість та коагуляція дисперсних систем.....	107
Розділ 7. СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ.....	114
7.1. Класифікація дисперсних систем за структурно-механічними властивостями.....	114
7.2. Закономірності течії вільнодисперсних систем.....	115
Контрольні питання до Розділу 7.....	119
Підготовка до тестування за темою «Структурно-механічні властивості дисперсних систем».....	120
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	127

ВСТУП

Колоїдна хімія – одна з фундаментальних природничих дисциплін у системі вищої фармацевтичної освіти, яка продовжує хімічну підготовку провізора, знайомить з основними розділами сучасної колоїдної хімії як самостійної області хімічної науки, що вивчає дисперсний стан речовини й поверхневі явища в дисперсних системах. Знання з колоїдної хімії необхідні для професійної, наукової та творчої діяльності фахівців у галузі фармації. Колоїдна хімія є основою таких спеціальних дисциплін, як фармацевтична хімія, хімія і технологія синтетичних лікарських препаратів, аптечна технологія ліків та ін. Важливим завданням колоїдної хімії є створення передумов для виготовлення нових високоефективних лікарських препаратів – золів, мазей, супозиторіїв, а також отримання нових високомолекулярних сполук, що використовують в якості кровозамінників, стабілізаторів емульсій, основи для мазей, оболонок для таблеток та ін.

Навчально-методичний посібник складено відповідно до програми курсу колоїдної хімії для студентів фармацевтичного, медичного, біологічного профілю, для студентів аспірантів хімічних факультетів університетів, а також як допоміжний матеріал для широкого кола наукових робітників, зайнятих у різних областях науки й виробництва, зв'язаних з використанням дисперсних систем і поверхневих явищ.

У навчально-методичному посібнику використано матеріали класичних видань з колоїдної хімії, а також багаторічний досвід педагогічної, методичної та наукової роботи колективу кафедри фізичної та колоїдної хімії.

Предметом вивчення навчальної дисципліни є особливі хімічні та колоїдно-хімічні процеси у навколишньому середовищі та живих організмах. Курс «Колоїдна хімія» безпосередньо спирається на основи загальної та неорганічної хімії, аналітичної хімії в обсязі вищої фармацевтичної освіти, а також основи математики і фізики.

Знання теоретичних основ колоїдної хімії необхідні для більш глибокого вивчення студентами біологічної, фармацевтичної та токсикологічної хімії, фармакогнозії і технології ліків.

Мета навчальної дисципліни – надати уявлення про основні закони, методи і напрямки розвитку сучасної колоїдної хімії, а також розкрити її роль в правильному розумінні хімічних процесів; формувати уявлення про практичне застосування законів колоїдної хімії у фармацевтичній галузі.

Завданням навчальної дисципліни є сформулювати сучасні уявлення про протікання колоїдно-хімічних процесів з точки зору властивостей дисперсних систем; надати знання, що потрібні для здійснення обґрунтованого підходу при застосуванні положень колоїдної хімії до пояснення процесів у живих організмах та фізіології людини; сформулювати уявлення, що необхідні для підготовки кваліфікованого фахівця в галузі фармації, перед яким поставлено завдання – розробляти ефективні лікарські препарати.

У результаті вивчення даного курсу студент повинен **знати:**

- зміст основних законів і понять колоїдної хімії та області їх застосування;
- можливості застосування основних методів колоїдної хімії для вирішення конкретних завдань у фармацевтичній галузі і медицині;
- фізико-хімічні основи використання речовин в дисперсному стані у фармації, біології, медицині та ін.;

вміти:

- використовувати сучасний рівень знань профільних питань з колоїдної хімії стосовно вирішення проблем медицини та фармації;
- аналізувати і оцінювати колоїдно-хімічні процеси, обирати і застосовувати придатні типові аналітичні, розрахункові та експериментальні методи, інтерпретувати результати досліджень;
- користуватися сучасною інформацією (Інтернет ресурси, довідники) і класичними уявленнями колоїдної хімії для оцінки властивостей лікарських препаратів та продуктів фармацевтичної промисловості;

- трактувати найважливіші поняття та закономірності колоїдної хімії, які характеризують процеси виготовлення, контролю якості та зберігання ліків, а також їх біотрансформації в організмі людини.

ЗМІСТ НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ

Змістовий модуль 1. Колоїдна хімія

Визначення колоїдної хімії як науки. Основні етапи розвитку колоїдної хімії як сучасної науки. Зв'язок з іншими природничими науками. Використання законів колоїдної хімії у фармацевтичній галузі.

Тема 1. Поверхневі явища та їх практичне значення. Теоретичне обґрунтування сорбційних процесів. Поверхневі явища та їх значення у фармації. Поверхнева енергія і поверхневий натяг. Змочування. Крайовий кут. Коефіцієнт гідрофільності. Інверсія змочування. Практичне значення явища змочування. Сорбційні процеси та їх класифікація. Адсорбція: основні поняття та визначення. Термодинамічне рівняння адсорбції Гіббса. Поверхнево-активні і поверхнево-інактивні речовини. Поверхнева активність, її визначення. Правило Дюкло-Траубе.

Тема 2. Адсорбція на межі поділу тверде тіло – газ і тверде тіло – розчин. Іонообмінна адсорбція. Хроматографія. Експериментальне визначення адсорбції на цих межах поділу. Закон Генрі. Емпіричне рівняння адсорбції Фрейндліха, його практичне застосування у фармації. Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра. Рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра, його аналіз. Теорія полімолекулярної адсорбції (БЕТ, Поляні). Фактори, що впливають на адсорбцію газів і розчинених речовин. Адсорбенти, їх класифікація та застосування. Правило зрівнювання полярності (П. О. Ребіндер). Гідрофільні і гідрофобні адсорбенти. Поняття про хемосорбцію.

Адсорбція електролітів. Адсорбція іонів на твердій поверхні. Правило Паннета-Фаянса. Іонообмінна адсорбція. Іоніти, їх

класифікація і застосування у фармації. Поняття про хроматографію (М. С. Цвет). Класифікація хроматографічних методів за технікою виконання і за механізмом процесу. Застосування хроматографії для одержання, аналізу та очищення лікарських речовин. Гель-фільтрація.

Тема 3. Адсорбція на межі поділу рідина – газ. Ізотерма поверхневого натягу розчинів поверхнево-активних речовин (ПАР). Будова мономолекулярного шару. Визначення розмірів молекули ПАР. Рівняння Шишковського. Колоїдні поверхнево-активні речовини (ПАР): мила, детергенти, дубильні речовини, барвники. Міцелоутворення в розчинах колоїдних ПАР. Критична концентрація міцелоутворення та її визначення. Солюбілізація та її значення у фармації. Колоїдні ПАР у фармації.

Тема 4. Дисперсні системи, їх класифікація, методи одержання та очищення. Дисперсні системи. Дисперсна фаза і дисперсійне середовище. Ступінь дисперсності. Класифікація дисперсних систем за ступенем дисперсності, за агрегатним станом дисперсної фази та дисперсійного середовища, за відсутністю чи наявністю взаємодії дисперсної фази з дисперсійним середовищем. Методи одержання колоїдних систем. Пептизація. Методи очищення золів: діаліз, електродіаліз, ультрафільтрація, електро-ультрафільтрація.

Тема 5. Електричні властивості лізолів. Будова міцели та подвійного електричного шару (ПЕШ). Механізм виникнення електричного заряду колоїдних частинок. Будова ПЕШ. Електротермодинамічний та електрокінетичний потенціали. Електрокінетичні явища: електрофорез, електроосмос, потенціал протікання, потенціал осідання. Зв'язок між електрокінетичним потенціалом і електрофоретичною швидкістю колоїдних частинок (рівняння Гельмгольца-Смолуховського). Явище перезарядки колоїдних частинок. Електрофоретичний і електроосмотичний методи визначення електрокінетичного потенціалу. Будова міцели. Практичне використання електрокінетичних явищ у фармації біології, медицині та ін.

Тема 6. Молекулярно-кінетичні та оптичні властивості колоїдних систем. Молекулярно-кінетичні властивості колоїдних систем. Броунівський рух (рівняння Ейнштейна), дифузія (рівняння Фіка), осмотичний тиск. В'язкість ліофобних золів. Ультрацентрифугування, застосування для дослідження колоїдних систем. Розсіювання та поглинання світла (рівняння Релея). Ультрамiкроскоп і електронна мiкроскопія колоїдних систем. Визначення форми, розмірів та міцелярної маси колоїдних частинок.

Тема 7. Стійкість, коагуляція колоїдних систем та структурно-механічні властивості дисперсних систем. Стійкість колоїдних розчинів та її види. Коагуляція і фактори, що її викликають. Коагуляція: повільна та швидка. Поріг коагуляції та його визначення. Правило Шульце-Гарді. Теорія коагуляції ДЛФО. Нейтралізаційна та концентраційна коагуляції. Коагуляція золів сумішшю електролітів. Взаємна коагуляція. Явище звикання. Колоїдний захист. Значення стабілізації колоїдних систем для приготування ліків. В'язкість істинних розчинів. В'язкість дисперсних систем. Утворення структур у дисперсних системах. Структурна в'язкість.

Тема 8. Емульсії, суспензії, аерозолі та порошки. *Емульсії:* методи одержання і властивості. Типи емульсій. Емульгатори і механізм їх дії. Обернення фаз емульсій. Застосування емульсій та суспензій у фармації. Значення фізико-хімічної механіки (П. О. Ребіндер), для виготовлення лікарських форм (емульсій) з заданими властивостями.

Суспензії: одержання та властивості. Стійкість суспензій. Седиментаційна рівновага. Седиментаційний аналіз суспензій (М. А. Фігуровський). Пасти.

Аерозолі: класифікація, одержання, властивості. Агрегативна стійкість і фактори, що її визначають. Методи руйнування аерозолів. Застосування аерозолів у фармації. Порошки та їх властивості. Злежування, грануляція та розпилювання порошків.

Визначення та історія розвитку колоїдної хімії

Фізична хімія дисперсних систем і поверхневих явищ (П. О. Ребіндер) названа в силу традиції та короткості колоїдною хімією, це одна з найважливіших і самостійних фізико-хімічних дисциплін. Колоїдна хімія є областю знання, що поєднує фізичну хімію та фізику поверхневих явищ і дисперсних систем і розглядає багато специфічних проявів природи. Колоїдна хімія – одна з наук, назва якої не відповідає змісту (грецька kolla – клей). Вона одержала цю назву раніш, ніж сформулювалася в самостійну науку. У деяких країнах колоїдна хімія перейменована в “Поверхневі явища”, ”Поверхневі явища і колоїди”, ”Фізичну хімію поверхонь” та ін.

Сучасна колоїдна хімія, як велика самостійна область хімічної науки, що вивчає речовини в дисперсному стані з припадними їй ідеями і уявленнями, об'єктами і методами, виділяється серед інших областей хімії тим, що в центрі її уваги – поверхневі явища. До поверхневих явищ відносяться процеси, що перебігають на межі поділу фаз, у міжфазному поверхневому шарі, і які виникають внаслідок взаємодії суміжних фаз. У дисперсних системах з розвинутою питомою поверхнею поверхневі явища визначають характерні властивості системи і шляхи керування цими властивостями.

Дисперсними гетерогенними системами називають такі системи, в яких одна речовина подрібнена в середовищі іншої у вигляді малих частинок. Речовина, що знаходиться в середовищі іншої речовини, називається *дисперсною фазою*, а середовище, у якому знаходяться частинки дисперсної фази, називається *дисперсійним середовищем*. Основна ознака дисперсійного середовища – безперервність.

У типових колоїдних системах частинки дисперсної фази (газоподібної, рідкої чи твердої) мають розміри 10^{-9} – 10^{-7} м. Сучасна колоїдна хімія вивчає не тільки колоїдні, але й грубодисперсні системи.

Для об'єктів колоїдної хімії характерні дві загальні ознаки: *гетерогенність і дисперсність*.

Гетерогенність чи багатозфазність, виступає в колоїдній хімії як ознака, що вказує на наявність міжфазної поверхні, поверхневого шару – основного об'єкта цієї науки.

Дисперсність (лат. dispersus) (роздрібненість, подрібнення) – друга ознака об'єктів колоїдної науки. Вона визначається розмірами частинок дисперсної фази за трьома їх вимірами. Застосовуються три характеристики роздрібненості:

- найменший поперечний переріз частинок a (для сферичних частинок це – діаметр d , а для частинок, що мають форму куба – ребро куба l);
- дисперсність – величина, обернена розміру частинок:

$$D = \frac{1}{a} \quad (1)$$

Дисперсність є суто кількісним параметром, який вказує на ступінь роздрібненості.

- питома поверхня – це міжфазна поверхня, яка припадає на одиницю об'єму дисперсної фази:

$$S_{\text{пит}} = \frac{S}{V} \quad (2)$$

Усі характеристики дисперсності зв'язані між собою. Чим менше розмір частинок, тим вища дисперсність і питома поверхня і навпаки.

Дисперсність впливає на всі основні властивості дисперсних систем: кінетичні, оптичні, каталітичні та ін. Об'єкти колоїдної хімії можна охарактеризувати і певним видом енергії – поверхневою енергією.

В історії розвитку колоїдної хімії можна виділити три періоди.

Перший – зародження колоїдної хімії (з найдавніших часів до середини ХІХ ст.). Багато колоїдних систем було відомо в далекій давнині – в Єгипті, Греції і Римі. У Аристотеля є вказівки на явища згортання молока і крові, дублення шкіри і фарбування тканин.

Алхімікам (II-IV ст.) були відомі колоїдні розчини золота і срібла. В XVI-XVII ст. колоїдні розчини застосовували як лікарські препарати.

Тож до середини XIX ст. був накопичений експериментальний матеріал, що послужив основою для виникнення колоїдної хімії як самостійної науки.

Другий – становлення колоїдної хімії як самостійної науки (1860 р. – кінець XIX ст.). Засновником колоїдної хімії вважають шотландського хіміка Томаса Грема. Він вперше ввів терміни «колоїд», «золь», «гель», одержав колоїдні розчини гідроксидів алюмінію, заліза, хрому та ін.

Принципове значення й велике майбутнє нової галузі природознавства передбачив Д. І. Менделєєв. Він експериментально досліджував багато колоїдних систем і показав, що майже всі речовини можуть бути отримані в колоїдному стані, підготувавши цим ідею універсальності колоїдного стану.

На підставі фундаментальних досліджень, зроблених наприкінці XIX ст., було встановлено, що в колоїдних розчинах частинки знаходяться у високому ступені роздроблення. З'явилися поняття «дисперсна фаза», «дисперсійне середовище», «ступінь дисперсності» та ін.

Третій – розвиток сучасної колоїдної хімії (XX ст.). У 1903 році Р. Зігмонді й Г. Зідентопф сконструювали ультрамікроскоп, з його допомогою обчислили розміри частинок у золях і перевірили теорію броунівського руху, розроблену А. Ейнштейном і М. Смолуховським (1905–1906 рр.). У 1903–1930 рр. розвивається вчення про адсорбцію, яке стало теоретичним фундаментом колоїдної хімії (М. С. Цвет, 1903; Б. Шишковський, 1908; І. Ленгмюр, 1917; Г. Фрейндліх, 1926; М. О. Шилов, 1930). У цей же час закладені основи теорії подвійного електричного шару (Г. Гуї, Д. Чепмен, О. Штерн, 1910–1924), розробляється теорія коагуляції (М. Смолуховський, 1916). Величезне значення для розвитку колоїдної хімії мали роботи М. П. Пескова. Він досліджував стійкість колоїдних систем, ним введено уявлення про два види стійкості – агрегативну і кінетичну. Слід зазначити, що проблема стійкості колоїдних систем – одна з головних у науці про

колоїди. В її вирішенні великий внесок зробили П. О. Ребіндер (структурно-механічні властивості колоїдних систем), Б. В. Дерягін та Л. Д. Ландау (теорія стійкості колоїдних систем).

Знання колоїдної хімії необхідно для раціонального проведення всіх технологічних процесів у хімічній, фармацевтичній і харчовій промисловості. Особливо велике значення вона має для медицини й фармації. У медицині широко застосовуються методи, засновані на уявленнях колоїдної хімії: гемодіаліз, гемофільтрація, сорбційна екстракорпоральна детоксикація організму, препаративний електрофорез клітин й ін. З колоїдно-хімічними проблемами зв'язано вивчення біологічних мембран, біохімії, біофізики та ін.

Вивчення колоїдної хімії необхідне для підготовки кваліфікованого фахівця в галузі фармації, перед яким поставлено завдання – розробляти ефективні лікарські препарати у вигляді аерозолів, мазей, супозиторіїв тощо.

Розділ 1. ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА

Поверхневими називають явища, що відбуваються на межі поділу фаз. Найважливіше з них – адсорбція. Поверхневі явища мають велике значення для технології ліків (виробництва, очищення, підбора умов зберігання), для встановлення механізму дії лікарських речовин.

1.1. Термодинаміка поверхневих явищ

Поверхневий міжфазний шар представляє собою область поступової зміни властивостей при переході від однієї фази до іншої. Поступово змінюється й структура поверхневого шару – від структури однієї фази до структури іншої фази. Утворення поверхневого шару є результатом взаємодії суміжних фаз. Зміна властивостей та структури поверхневого шару обумовлені дією поверхневої енергії. При постійних температурі та тиску поверхнева енергія Гіббса визначається як добуток поверхневого натягу (фактор інтенсивності) σ на площу поверхні (фактор ємності) s :

$$G_s = \sigma \cdot s \quad (1.1)$$

Поверхневі явища виражаються в тому, що стан молекул, які знаходяться в поверхневому шарі інший, порівняно із станом молекул, що знаходяться в об'ємі тіла. Молекули в об'ємі тіла рівномірно оточені такими ж молекулами, і тому їх силові поля повністю скомпенсовані. Молекули поверхневого шару взаємодіють як з молекулами однієї фази, так і з молекулами іншої фази, в результаті чого рівнодіюча молекулярних сил в поверхневому шарі не дорівнює нулю та спрямована всередину тієї фази, з якою взаємодіє більше. Таким чином виникає поверхневий натяг σ , що прагне зменшити поверхню.

Силове визначення поверхневого натягу було дано *Юнгом*, який межу поділу між рідиною та газом моделював еластичною, рівномірно натягнутою плівкою нульової товщини. Тобто, поверхневий натяг – сила, яка спрямована тангенціально

(паралельно) до поверхні та припадає на одиницю довжини периметра, обмежуючого цю поверхню.

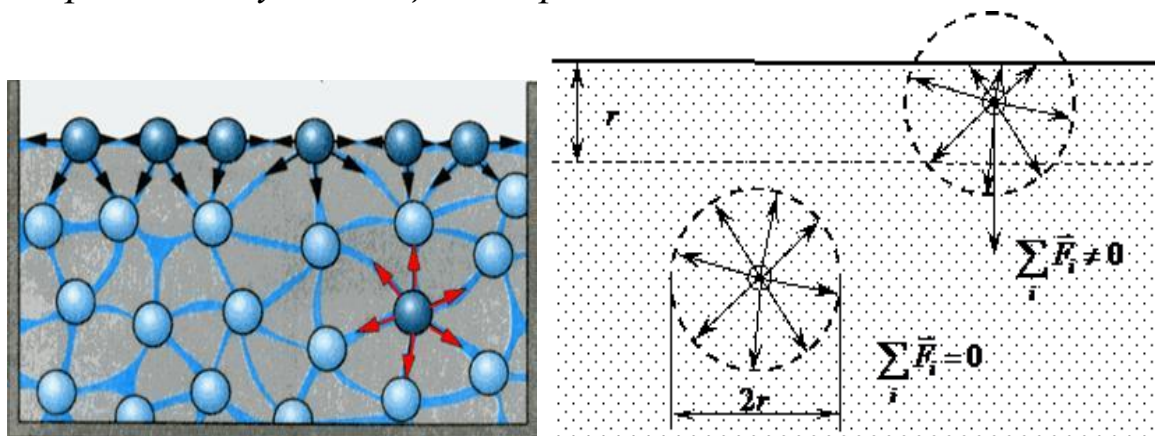


Рис. 1.1. Молекулярні сили у поверхневому шарі

Поверхневий натяг можна представити і як енергію переносу молекул із об'єму тіла на поверхню або як роботу утворення одиниці поверхні. Поверхневий натяг можна виразити частковою похідною від енергії Гіббса за величиною міжфазної поверхні при p і $T = const$ (при постійному числі молів компонентів):

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{p, T, n_j} \quad (1.2)$$

Звідси слідує, що для індивідуальної речовини поверхневий натяг є енергія Гіббса, що приходить на одиницю поверхні.

У зв'язку з еквівалентністю силового та термодинамічного визначення поверхневого натягу, він вимірюється або в ньютонах на метр (Н/м), або в джоулях на квадратний метр (Дж/м²).

Для опису термодинаміки поверхневих явищ застосовують два методи: *метод надлишкових величин Гіббса* та *метод «шару кінцевої товщини»*. За товщину поверхневого шару приймають відстань по обидві сторони від межі поділу фаз, за межами якої властивості шару не відрізняються від властивостей об'ємних фаз. Практично вся поверхнева енергія зосереджена в поверхневому шарі товщиною в декілька молекул, тому всі пов'язані з нею співвідношення можна віднести тільки до поверхневого шару. Однак, як слід із визначення товщини поверхневого шару, встановлення його межі з боку об'ємної фази є важка задача. Щоб цього запобігти, Гіббс

запропонував відносити зміни термодинамічних параметрів в шарі порівняно з об'ємними фазами відповідно до поверхні, що їх розділяє і не має об'єму (або товщини). При такому розгляді поверхня характеризується надлишковими значеннями термодинамічних параметрів, що безпосередньо відбивають прояви поверхневої енергії. Об'ємні фази вважають однорідними аж до поверхні, що їх розділяє. Згідно з методом надлишкових величин енергія Гіббса системи дорівнює сумі енергій Гіббса об'ємних фаз I (ΔG_1), II (ΔG_2) та поверхневої енергії Гіббса ($\sigma \cdot s$), яка є надлишковою:

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \sigma \cdot s \quad (1.3)$$

Зміна внутрішньої енергії поверхні конденсованих систем виражається термодинамічним співвідношенням:

$$\Delta U_s = \Delta G_s + T \Delta S_s, \quad (1.4)$$

де індекс s означає приведення потенціалів до одиниці поверхні.

Згідно з другим началом термодинаміки зміна ентропії дорівнює:

$$\Delta S_s = \frac{q_s}{T}, \quad (1.5)$$

де q_s – теплота утворення одиниці поверхні.

Теплота утворення одиниці поверхні дорівнює кількості теплоти, яку необхідно надати тілу, щоб при постійній температурі збільшити його поверхню на одиницю площі. Враховуючи, що $\Delta G = \sigma$, із рівнянь (1.5) та (1.4) одержимо:

$$\Delta U_s = \sigma + q_s \quad (1.6)$$

Із рівняння (1.6) виходить, що внутрішня енергія поверхні складається із енергії Гіббса та теплоти утворення поверхні. Для індивідуальних речовин теплота q_s завжди позитивна, тому що при утворенні поверхні енергія поглинається. В результаті внутрішня енергія одиниці поверхні більше поверхневої енергії Гіббса на теплоту утворення одиниці поверхні. Зазвичай її називають *повною поверхневою енергією*.

При сталості всіх параметрів крім температури T маємо:

$$dG_s = -S_s dT \quad \text{або} \quad \left(\frac{\partial G_s}{\partial T}\right)_P = -S_s = -\frac{q_s}{T} \quad (1.7)$$

Підставляючи цей вираз в рівняння (1.4), одержимо:

$$\Delta U_s = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_P \quad (1.8)$$

Рівняння (1.8) називають *рівнянням Гіббса-Гельмгольца*. Із цього рівняння випливає, що для розрахунку повної поверхневої енергії необхідно знати залежність поверхневого натягу від температури. Конкретну залежність можна одержати тільки експериментально. Проте якісні висновки можна зробити з рівняння (1.7). Для індивідуальних рідин теплота q_s завжди позитивна, а це означає, що температурний коефіцієнт поверхневого натягу негативний:

$$\left(\frac{\partial G_s}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_P < 0 \quad (1.9)$$

Для більшості неполярних рідин ця залежність лінійна та в першому наближенні може бути апроксимована простим співвідношенням:

$$\sigma_t = \sigma_0 - a\Delta T, \quad a = -\frac{\partial \sigma}{\partial T}, \quad (1.10)$$

де σ_t – поверхневий натяг при даній температурі; σ_0 – поверхневий натяг при стандартній температурі; ΔT – різниця між даною та стандартною температурами; a – постійна, що дорівнює температурному коефіцієнту поверхневого натягу з протилежним знаком.

Знаючи температурний коефіцієнт поверхневого натягу, можна розрахувати за рівнянням (1.8) внутрішню енергію міжфазної поверхні. Наприклад, на межі з повітрям для води при 298 К:

$$\Delta U_s = 72 \cdot 10^{-3} - 298 \cdot (-0,154) \cdot 10^{-3} \approx 0,118 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}$$

Вагомий внесок у повну поверхневу енергію вносить ентропійна складова – теплота утворення поверхні. Для багатьох органічних речовин вона складає близько половини повної поверхневої енергії.

Це пояснюється тим, що при переході молекул і атомів із об'єму на поверхню зв'язки розриваються і на поверхні речовина знаходиться в стані, близькому до парової фази, і має більшу ентропію, ніж в іншому агрегатному стані.

Для межі поділу двох рідин, які практично не змішуються, спостерігається адитивність дії силових полів і значення *міжфазного* або *пограничного натягу* виражається *правилом Антонова* (1907 р.):

$$\sigma_{p/p} = \sigma_{p/g}^1 - \sigma_{p/g}^2, \quad (1.11)$$

де $\sigma_{p/g}^1$ та $\sigma_{p/g}^2$ – поверхневий натяг рідин 1 та 2 на межі з повітрям в умовах взаємного насичення; $\sigma_{p/p}$ – поверхневий натяг на межі поділу двох рідин.

П. О. Ребіндер показав, що поверхневий натяг в системах рідина – газ і рідина – рідина визначається головним чином різницею полярностей фаз. Існує правило Ребіндера: *чим більша різниця полярностей фаз, тим більший поверхневий натяг на межі їх поділу.*

1.2. Змочування і розтікання. Крайовий кут змочування

Міжфазні взаємодії у трифазній системі з двох конденсованих фаз (рідина та тверде тіло або дві рідини, що не змішуються) і газу призводять до змочування рідиною поверхні твердого тіла або іншої рідини.

Явище змочування близьке до явища адсорбції, оскільки також зумовлено міжмолекулярною взаємодією різних речовин.

Змочування – різновид адгезії, що відноситься до взаємодії типу рідина – тверде тіло. Воно може бути контактним (при контакті трьох фаз) і імерсійним (при повному зануренні твердого тіла в рідину).

У випадку краплі рідини на твердому тілі в залежності від співвідношення сил когезії і адгезії можливі два граничних випадки:

1. Розтікання або змочування твердої поверхні: рідина розтікається, доки не утвориться мономолекулярний шар. Відбувається повне змочування ($\sigma_{т/г}^1 - \sigma_{т/р}^1$) > $\sigma_{p/г}^1$, тобто енергетично

вигідніше замінити поверхню поділу тверде тіло – газ на дві поверхні: тверде тіло – рідина і рідина – газ.

2. Рідина збирається в краплю, яка (якби не сила тяжіння) була б майже сферичною. Це називається *незмочуванням*, або *повним незмочуванням*. Між цими випадками можливі проміжні випадки неповного змочування.

Кількісною характеристикою змочування є крайовий кут (θ) – кут між дотичною до поверхні краплі і поверхні, яка змочується (рис. 1.2), причому вершина кута лежить на лінії змочування. Крайовий кут θ відлічується завжди з боку рідини, а при виборчому змочуванні – з боку більш полярної з двох рідин.

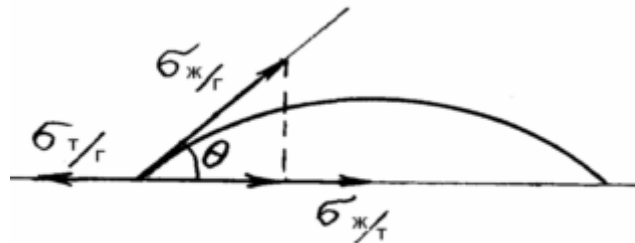


Рис. 1.2. Рівновага сил поверхневого натягу на периметрі змочування

Рідина при контакті з твердим тілом приймає таку форму, при якій по її контуру встановлюється рівновага сил поверхневого натягу. На будь-яку точку контуру краплі діють три сили поверхневого натягу. Кожна з них направлена тангенціально до відповідної поверхні і прагне зменшити цю поверхню. При цьому сила $\sigma_{т/г}$ прагне, по суті, «розтягнути» краплю по поверхні (для зменшення взаємодії тверде тіло – газ), а дві інші сили прагнуть «стиснути» краплю. Умова рівноважного змочування виразиться рівнянням (з урахуванням того, що замість сили $\sigma_{р/г}$ потрібно взяти її проекцію на площину):

$$\sigma_{т/г} = \sigma_{т/р} + \sigma_{р/г} \cdot \cos\theta$$

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{т/г} - \sigma_{т/р}}{\sigma_{р/г}} \quad (1.12)$$

Це рівняння носить назву *рівняння Юнга*.

Зв'язок роботи адгезії, роботи когезії і крайового кута змочування виражається:

$$W_a = \frac{W_c}{2}(1 + \cos\theta) \quad (1.13)$$

де W_a – робота адгезії; W_c – робота когезії.

На крайовий кут впливають речовини, що забруднюють поверхню; плівки оксидів, які утворюються на поверхнях, що легко окислюються; шорсткість поверхні; *гістерезис змочування* – здатність рідини утворювати при контакті з твердим тілом декілька стійких крайових кутів, відмінних по значенню від рівноважного.

Косинус крайового кута є кількісною характеристикою змочування. З рівняння (1.13) випливає, що змочування визначається роботою адгезії та роботою когезії для рідини. Принципова різниця між явищами адгезії та змочування полягає в тому, що адгезія визначається взаємодією між двома фазами, а змочування спостерігається лише при наявності трьох суміжних фаз.

Можливі три граничні випадки:

1. Якщо $\theta = 0^\circ$, $\cos\theta = 1$ і $W_a = W_c$, – робота адгезії дорівнює роботі когезії, спостерігається повне змочування поверхні, тобто розтікання рідини на твердій поверхні;

2. При $\theta = 90^\circ$, $\cos\theta = 0$ і $W_a = 0.5W_c$ – робота адгезії вдвічі менша за роботу когезії, поверхня частково змочується;

3. При $\theta = 180^\circ$, $\cos\theta = -1$ і $W_a = 0$ – повне незмочування. Практично це нездійснений варіант, оскільки завжди між двома фазами існують адгезійні взаємодії, частіше вони є дуже слабкими.

Рівняння (1.13) показує, що регулювати змочування можна двома способами:

- 1) *модифікацією поверхні* – зміною роботи адгезії шляхом нанесення гідрофільних або гідрофобних речовин на тверду поверхню, чи просочувати ними тверде тіло;
- 2) *зміною роботи когезії рідини*, наприклад, зменшенням поверхневого натягу доданням поверхнево-активних речовин чи підвищенням температури.

З рівняння Юнга впливають деякі фактори.

- 1) Різні рідини тим краще змочують дану тверду поверхню, чим нижче поверхневий натяг рідини.
- 2) Змочування твердих тіл тим більше, чим вище їх вільна поверхнева енергія. Тому в загальному змочування підвищується в ряду: тіла з молекулярною кристалічною решіткою < з полярними зв'язками < з іонною кристалічною решіткою.
- 3) При виборчому змочуванні з двох рідин змочувати дану тверду поверхню буде та, полярність якої ближче до полярності твердого тіла. Іншими словами, змочувати буде та рідина, у якій менше різниця полярності з даним твердим тілом, тобто вона ближча до нього з молекулярної природи, проявляє більш сильні міжмолекулярні взаємодії з ним і забезпечує більш низьке значення величини $\sigma_{m/p}$.

Тіла, для яких в умовах виборчого змочування крайовий кут $\theta < 90^\circ$ ($V > 0$), називаються *гідрофільними*, а в зворотному випадку ($\theta > 90^\circ$, $V < 0$) – *гідрофобними* (або *олеофільними*).

Можна спостерігати інверсію змочування, яка полягає в якісній зміні твердої поверхні завдяки адсорбції ПАР. Шляхом введення ПАР можна гідрофілізувати гідрофобні поверхні і визивати їх змочування водою і іншими полярними рідинами або надавати гідрофобні властивості спочатку гідрофільної поверхні і робити її погано змочуваною водою. Адсорбція ПАР впливає на величину і знак $\cos\theta$. *Залежність $\cos\theta$ від концентрації ПАР називається ізотермою змочування.* Крива перетинає вісь абсцис у точці, що відповідає концентрації ПАР, при якій $\cos\theta = 0$ і відбувається зміна знаку $\cos\theta$. Точку перетину ізотерми змочування з віссю концентрацій ПАР називають *точкою інверсії змочування.*

Значення крайових кутів можна визначити експериментально. За допомогою пучка світла можна одержати бічне зображення краплі на екран.

Для характеристики процесу розтікання вводиться поняття роботи W_p або коефіцієнта f розтікання:

$$W_p(f) = W_a - W_c \quad (1.14)$$

Різницю між роботами адгезії та когезії називають *коефіцієнтом розтікання* (за Харкінсоном). Щоб поліпшити розтікання, необхідно збільшити W_a або зменшити W_c .

Знак коефіцієнта розтікання показує, чи буде відбуватися розтікання: якщо $f \geq 0$, то розтікання відбувається, якщо $f < 0$, то не відбувається.

При підвищенні температури робота когезії зменшується (зменшується поверхневий натяг), робота адгезії збільшується, внаслідок чого розтікання покращується.

Явище розтікання рідини з меншим поверхневим натягом на поверхні рідини з більшим поверхневим натягом називається *ефектом Марангоні* – це течія в поверхневих шарах, що зумовлена градієнтом поверхневого натягу. Градієнт виникає внаслідок різниці концентрацій або температур в різних точках поверхні. Течія проходить з областей з меншим поверхневим натягом до областей з більшим поверхневим натягом внаслідок самочинного зменшення енергії Гіббса поверхні. Ефект Марангоні відіграє значну роль у процесах масопереносу (екстракція, адсорбція) в системах з фазами малої товщини.

Явища когезії і адгезії грають важливу роль в багатьох технологічних процесах, зокрема в технології виготовлення ліків. Когезія і адгезія впливають на взаємодію компонентів в складних лікарських формах, на розкладання таблеток, міцність покриття їх оболонками, на процеси розчинення, на ефективність терапевтичної дії. На явищах адгезії заснована дія клеїв і в'язучих речовин.

1.3. Адсорбція та її зв'язок з параметрами системи

Адсорбція – процес самочинного перерозподілу компонентів системи між поверхневим шаром і об'ємною фазою.

У багатокомпонентних системах при перерозподілі компонентів у поверхневий шар переходить той компонент, який більше зменшує міжфазний натяг. В однокомпонентній системі відбувається зміна

структури поверхневого шару (згущення, ущільнення), яке називають *автоадсорбцією*.

Речовину, на поверхні якої відбувається адсорбція (більш щільна фаза), називають *адсорбентом*, а речовину, яка перерозподіляється, називають *адсорбтивом* (*адсорбатом*). Адсорбтив адсорбується на поверхні адсорбенту.

Розрізняють *фізичну* (молекулярну, ван-дер-ваальсову) адсорбцію і *хімічну* адсорбцію (*хемосорбцію*). Своєрідним різновидом адсорбції є *іонний обмін*.

Фізична адсорбція завжди оборотна, вона проходить самочинно. Хемосорбція, як правило, необоротна. По суті хемосорбція – це двовимірний хімічний реакція, що не виходить за межу поверхневого шару.

Зворотній процес – процес переходу речовини з поверхневого шару в об'ємну фазу, – називають *десорбцією*.

Залежно від агрегатного стану суміжних фаз розрізняють адсорбцію газів на твердих адсорбентах, адсорбцію розчинених речовин на межі тверде тіло – рідина і рідина – рідина і адсорбцію на межі рідкий розчин – газ.

Для кількісного опису адсорбції застосовують дві величини:

- 1) Адсорбція вимірюється числом моль або грамів, що припадають на одиницю поверхні або на одиницю маси адсорбенту. Позначають буквою **A**.
- 2) Адсорбція визначається надлишком речовини в поверхневому шарі в порівнянні з його кількістю в такому ж об'ємі усередині фази, віднесеним до одиниці площі поверхні або одиниці маси адсорбенту. Цю величину називають *гіббсівською адсорбцією* і позначають буквою **Г**.

Залежність **A** від параметрів системи може бути трьох видів.

- Залежність **A** від температури при постійній концентрації речовини називається *ізонікною*, а при постійному парціальному тиску – *ізобарою*:

$$A = f_C(T) = f_P'(T) \quad (1.15)$$

- Залежність концентрації (чи тиску) речовини в об'ємі від температури при постійній величині A називається *ізостерою*:

$$C = f_A(T) \text{ або } P = f_A(T) \quad (1.16)$$

- Залежність A від концентрації (чи парціального тиску) речовини при постійній температурі називається *ізотермою*:

$$A = f_T(C) = f_T(P) \quad (1.17)$$

Найбільш поширеною залежністю, яку отримують експериментально, є ізотерма.

В теорії Гіббса адсорбцією називається самочинна зміна концентрації компонентів системи в поверхневому шарі в порівнянні з концентрацією в об'ємній фазі, що спричиняє зміну їх хімічних потенціалів в системі. Саме тому цей процес можна розглядати як перетворення поверхневої енергії в хімічну.

Адсорбційна здатність речовин оцінюється питомою адсорбцією Γ_i , що визначається співвідношенням:

$$\Gamma_i = \frac{N_i^s}{s} \quad (1.18)$$

Таким чином, питома адсорбція є надлишок i -го компонента в поверхневому шарі з площиною, яка дорівнює одиниці.

Величини адсорбції компонентів розчину Γ_i та поверхневий натяг пов'язані між собою *фундаментальним адсорбційним рівнянням Гіббса*:

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (1.19)$$

де μ_i – хімічний потенціал i -го компоненту.

При невеликих концентраціях C адсорбату в бінарному розчині співвідношення (1.19) переходить в рівняння:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} \quad (1.20)$$

В залежності від знаку похідної $\frac{d\sigma}{dC}$ розчинені речовини поділяють на *поверхнево-активні* ($\frac{d\sigma}{dC} < 0$) та *поверхнево-інактивні* ($\frac{d\sigma}{dC} > 0$). Поверхнево-активні речовини (ПАР) характеризуються *поверхневою активністю* g (П. О. Ребіндер), яка є мірою здатності речовини знижувати поверхневий натяг на межі поділу фаз. Ця величина чисельно дорівнює похідній $\frac{d\sigma}{dC}$, що взята з оберненим знаком, при прагненні концентрації ПАР до нуля:

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{C \rightarrow 0} \quad (1.21)$$

Поверхнева активність є найважливішою адсорбційною характеристикою речовин, яка визначає багато властивостей і областей їх використання. Одиницями вимірювання поверхневої активності в системі СІ є Дж·м/моль, Н·м²/моль, а також гіббс (ерг·см/моль).

Рівняння (1.21) показує, що чим більше зменшується поверхневий натяг із збільшенням концентрації ПАР, тим більше поверхнева активність цієї речовини. Фізичний сенс поверхневої активності полягає в тому, що вона представляє *силу, що утримує речовину на поверхні, розраховану на одиницю гіббсівської адсорбції*. Поверхневу активність можна визначити графічно як тангенс (негативний) кута нахилу дотичної, що проведена до кривої $\sigma = f(C)$ в точці перетину її з віссю ординат (рис. 1.3).

Поверхнева активність ПАР залежить від довжини вуглеводневого радикалу. Збільшення довжини радикалу на одну групу -CH₂- спричиняє збільшення поверхневої активності приблизно в 3,2 рази (*правило Траубе – Дюкло*):

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} \approx 3,2 \quad (1.22)$$

Більшість органічних речовин має поверхневий натяг менший, ніж у води, і вони по відношенню до води поверхнево-активні.

Термін «поверхнево-активні речовини» зазвичай застосовують до специфічних речовин, що мають дуже велику поверхневу активність по відношенню до води, що є наслідком їх особливої будови. Молекули ПАР мають неполярну (вуглеводневу) частину та полярну, яка представлена функціональними групами $-COOH$, $-NH_2$, $-OH$, $-O-$, $-SO_2OH$ та ін. Вуглеводневі радикали виштовхуються із води на поверхню, їх адсорбція $\Gamma > 0$. ПАР типу звичайних мил (олеат натрію) при концентрації 1 моль/дм³ знижують σ води при 298 К з $72,5 \cdot 10^{-3}$ до $\approx 30 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², що дає $g = 4 \cdot 10^7$ гіббсів. Це означає, що в певній товщі поверхневого шару концентрація ПАР в $3 \cdot 10^4$ разів (тобто в десятки тисяч разів) перевищує концентрацію ПАР в об'ємі розчину.

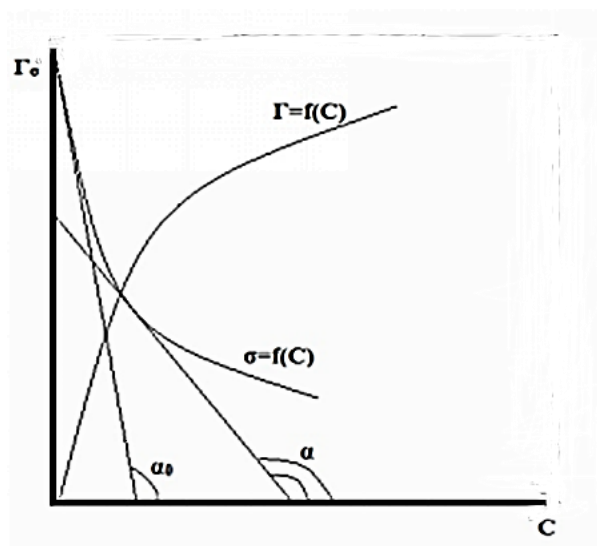


Рис. 1.3. Схема розрахунку ізотерми адсорбції $\Gamma = f(C)$ із відомої залежності $\sigma = f(C)$

Прикладом поверхнево-інактивних речовин (ПІР) по відношенню до води є неорганічні солі, які сильно гідратовані. Вони взаємодіють з водою сильніше, ніж молекули води між собою. Внаслідок цього вони мають від'ємну адсорбцію $\Gamma < 0$. При додаванні неорганічних солей до води поверхневий натяг збільшується. Але у зв'язку з цим, що адсорбція від'ємна, збільшення концентрації в поверхневому шарі відстає від росту її в об'ємі. Тому поверхневий натяг розчину із збільшенням концентрації ПІР зростає повільно (рис. 1.4).

Залежність знаку адсорбції від знаку $\frac{d\sigma}{dC}$ називають *правилом Гіббса*.

Рівняння (1.20) дозволяє за залежністю поверхневого натягу розчину від концентрації розчиненої речовини розрахувати ізотерму адсорбції. Схема графічного розрахунку показана на рис. 1.3. В декількох точках кривої $\sigma = f(C)$ проводять дотичні та визначають тангенси кута нахилу по відношенню до вісі абсцис, які відповідають значенням похідних $\frac{d\sigma}{dC}$ в даних точках. Знаючи ці похідні, за рівнянням (1.20) можна розрахувати величини Γ , що дозволяє побудувати ізотерму адсорбції $\Gamma = f(C)$.

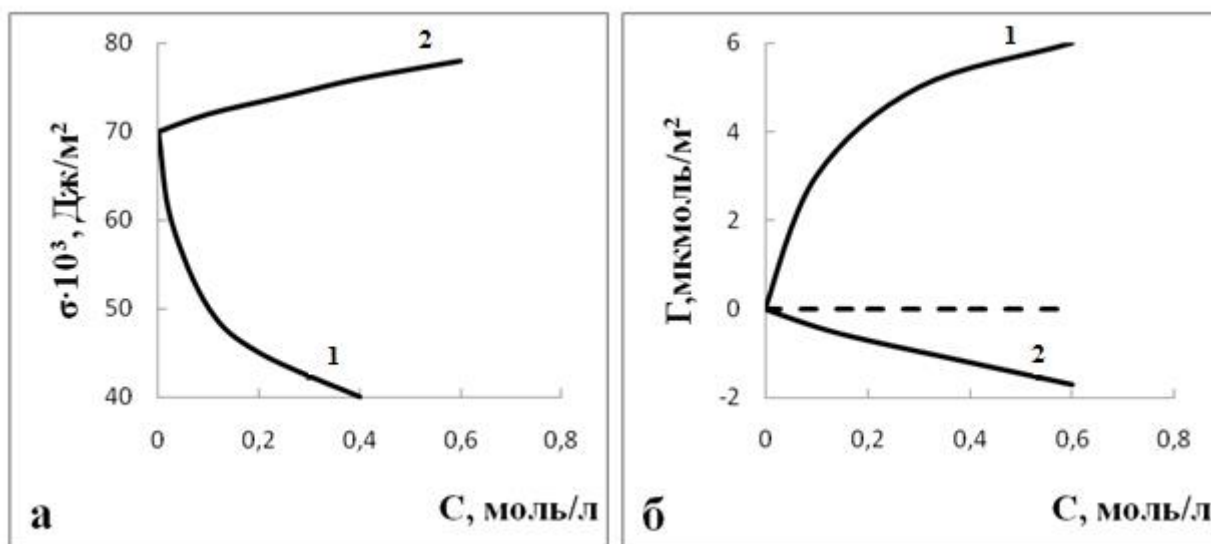


Рис. 1.4. Залежність поверхневого натягу (а) і гіббсівської адсорбції (б) від концентрації водного розчину: 1 – масляної кислоти, 2 – Na_2SO_4

Рівняння (1.20) показує, що одиниці вимірювання гіббсівської адсорбції не залежать від одиниць вимірювання концентрації в об'ємній фазі, а залежать від того, в яких одиницях виражена газова стала R . Оскільки остання віднесена до молю речовини, а σ до одиниці площі, то й гіббсівська адсорбція завжди виражається в молях на одиницю площі. Якщо σ виражена в $\text{Дж}/\text{м}^2$, то, щоб усі

одиниці вимірювання привести у відповідність, необхідно прийняти $R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.

Рівняння ізотерми адсорбції Гіббса з точки зору термодинаміки універсально і застосовується до межі поділу будь-яких фаз. Проте область практичного використання рівняння для визначення величини адсорбції обмежена системами, у яких доступний експериментальний вимір поверхневого натягу, тобто системами рідина – газ і рідина – рідина. З рівняння Гіббса можна бачити, що рушійною силою процесу адсорбції є зниження поверхневого натягу, тобто зменшення поверхневої енергії системи.

1.4. Адсорбційні рівноваги. Адсорбція на межі тверде тіло – газ

Адсорбція на поверхні твердих тіл має велике практичне значення. Майже всі адсорбенти і каталізатори, що застосовують в хімічній та фармацевтичній промисловості є твердими тілами. Внаслідок цього процеси адсорбції на твердих тілах були предметом численних досліджень.

Експериментальне вивчення адсорбції із розчину твердими сорбентами складається з наступного.

Певні наважки твердого адсорбенту вносять в однакові об'єми розчинів адсорбуємої речовини різної концентрації і витримують при постійній концентрації до встановлення адсорбційної рівноваги між кількістю A моль речовини, що перейшли на поверхню адсорбенту, та їх об'ємною рівноважною концентрацією C .

Величину адсорбції A знаходять, визначивши концентрацію до і після адсорбції за формулою:

$$A = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m} = \frac{x}{m}, \quad (1.23)$$

де C_0 – початкова концентрація розчину; C_p – рівноважна концентрація розчину; V – об'єм розчину, m – маса адсорбенту; x – кількість адсорбованої речовини.

Якщо відома питома поверхня адсорбенту, то величину адсорбції відносять до 1 м^2 поверхні. За експериментально одержаними значеннями x і C_p будують графік ізотерми адсорбції.

При вивченні адсорбції на твердих адсорбентах необхідно враховувати, що в розчинах адсорбційна рівновага може встановлюватися дуже повільно, так як швидкість процесу лімітується найбільш повільною стадією – дифузією.

Ізотерма Генрі. Якщо поверхня адсорбенту однорідна і розподіл адсорбтиву відбувається в мономолекулярному шарі для нескінченно розбавлених розчинів, маємо *ізотерму адсорбції Генрі*:

$$A = K_G C ; A = K'_G p ; K_G \neq K'_G , \quad (1.23)$$

де K_G – константа розподілу, яка не залежить від концентрації, має назву *константи Генрі*; A – величина адсорбції; C – концентрація адсорбтиву в об'ємі.

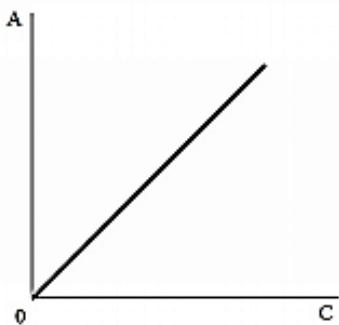


Рис. 1.6. Ізотерма адсорбції Генрі

Величина адсорбції при малих концентраціях речовини у розчині (або при малому тиску газу) прямо пропорційна концентрації (тиску газу).

Ізотерма Фрейндліха. Якщо прийняти експоненціальний розподіл неоднорідності поверхні адсорбенту (теплота адсорбції є логарифмічною функцією заповнення поверхні Θ), то, як показав Я.Б. Зельдович, в області середніх заповнень справедливе знайдене раніше емпіричне *рівняння Бедекера – Фрейндліха* (1888 р.) (або *рівняння Фрейндліха*):

$$A = \beta p^{1/n}, \quad (1.24)$$

де β і n – постійні (звичайно при цьому A виражають в ммоль/г). Для розчинів замість p використовується концентрація C . Типова ізотерма за формою нагадує параболу.

Рівняння Фрейндліха в логарифмічній формі використовують при обробці експериментальних даних, що дозволяє побудувати лінійну залежність $\ln A = f(\ln p)$ і графічно визначити постійні параметри β і n . Вид ізотерми адсорбції та її лінеаризована форма представлена на рис. 1.6.

$$\ln A = \ln \beta + \frac{1}{n} \ln p \quad (1.25)$$

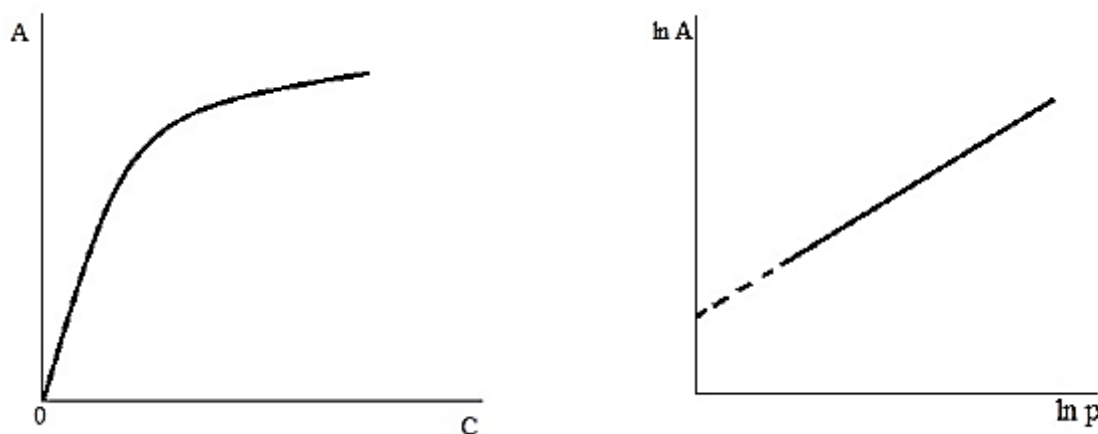


Рис. 1.6. Ізотерма Фрейндліха та її лінеаризована форма

Для адсорбції з рідких середовищ $1/n$ звичайно змінюється від 0,1 до 0,5. Значення n вельми чутливі до змін температури. Вони характеризують міцність адсорбції: при $n = 1$ рівняння Фрейндліха зводиться до рівняння Генрі, а значення $n = 8$ говорить про проходження хемосорбції. Константа β залежить головним чином від природи адсорбтиву і адсорбенту.

Рівняння (1.24) є рівнянням параболи і може правильно описати ізотерму адсорбції в широкому інтервалі концентрацій (або тиску). Прямолінійна ділянка ізотерми (область низьких концентрацій або тиску) можна характеризувати за допомогою рівняння Фрейндліха, якщо $1/n$ буде дорівнювати 1, а горизонтальна лінійна ділянка при

великих концентраціях може бути одержана тільки при $1/n = 0$. Таким чином, для повного описання ізотерми адсорбції показник ступеня $1/n$ повинен бути функцією C або p . В зв'язку з тим, що $1/n$ приймається постійним, рівняння Фрейндліха може бути застосовано для середніх концентрацій (тиску). Але незважаючи на це, емпіричне рівняння Фрейндліха застосовується на практиці, зокрема в фармації, для орієнтовних розрахунків адсорбції на твердих адсорбентах

Ізотерма Ленгмюра. Ленгмюр у 1915 – 1917 рр. висунув теорію мономолекулярної адсорбції, спираючись на роботи російського вченого Л. Г. Гурвича (адсорбційні сили) та польського вченого Б. Шишковського. Виведення рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра засноване на концепції “квазіхімічної” реакції. Фізична адсорбція розглядається як “хімічна реакція” адсорбтиву з вільним посадочним місцем на поверхні адсорбенту. Приклад виду ізотерми адсорбції наведений на рис. 1.7.



Рис. 1.7. Ізотерма адсорбції Ленгмюра

Ленгмюр узагальнив накопичені експериментальні дані і сформулював *основні положення* теорії:

1. Адсорбція є локалізованою на адсорбційних центрах, кожний з котрих взаємодіє тільки з однією молекулою адсорбтиву, в результаті чого утворюється мономолекулярний шар.
2. Адсорбційні центри є енергетично еквівалентними.
3. Адсорбовані молекули не взаємодіють одна з одною.
4. Адсорбція є оборотним процесом.

Ленгмюр вважав, що адсорбція відбувається за рахунок сил, що мають характер ван-дер-ваальсових.

Виходячи з наведених вище положень, Ленгмюр вивів загальне рівняння ізотерми локалізованої адсорбції, котре можна застосовувати для описання не тільки адсорбції газів, але й розчинених речовин на різних межах поділу фаз.

Рівняння Ленгмюра є більш універсальним і разом з тим теоретично обґрунтованим:

$$A = A_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}, \quad (1.26)$$

де K – константа адсорбційної рівноваги; A_{∞} – гранична адсорбція; C – концентрація; A – значення адсорбції.

Константи рівняння Ленгмюра мають певний фізичний зміст. A_{∞} – є кількість адсорбтиву, що адсорбувався одиницею маси (або одиницею площі) адсорбенту, яка відповідає повному заповненню всіх активних центрів. Величину A_{∞} також називають *ємністю адсорбційного моношару*, так як вона дорівнює числу адсорбційних центрів, що приходить на одиницю площі поверхні або на одиницю маси адсорбенту (відповідно з моделлю адсорбції Ленгмюра). Фізичний зміст константи K стає зрозумілим, якщо вирішити рівняння (1.26) відносно K :

$$K = \frac{1}{C} \cdot \frac{A}{A_{\infty} - A}$$

Звідки $K = \frac{1}{C}$, якщо $\frac{A}{A_{\infty} - A} = 1$. Отже, K дорівнює величині зворотної концентрації (або тиску), при якій адсорбція дорівнює половині граничного значення: $A = \frac{A_{\infty}}{2}$.

Для знаходження постійних параметрів A_{∞} і K рівняння ізотерми Ленгмюра приводять до лінійного вигляду:

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_{\infty}K} + \frac{C}{A_{\infty}}; \quad \frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty}K} \cdot \frac{1}{C}. \quad (1.27)$$

При значній адсорбції (наприклад, для ПАР) можна прирівняти A гіббсівської адсорбції Γ і записати:

$$\Gamma = A_{\infty} \frac{KC}{1 + KC} \quad (1.28)$$

Рівняння (1.27) було одержано Ленгмюром при теоретичних дослідженнях адсорбції газів на поверхні твердих тіл. В цій теорії адсорбційна здатність речовин характеризується повним вмістом

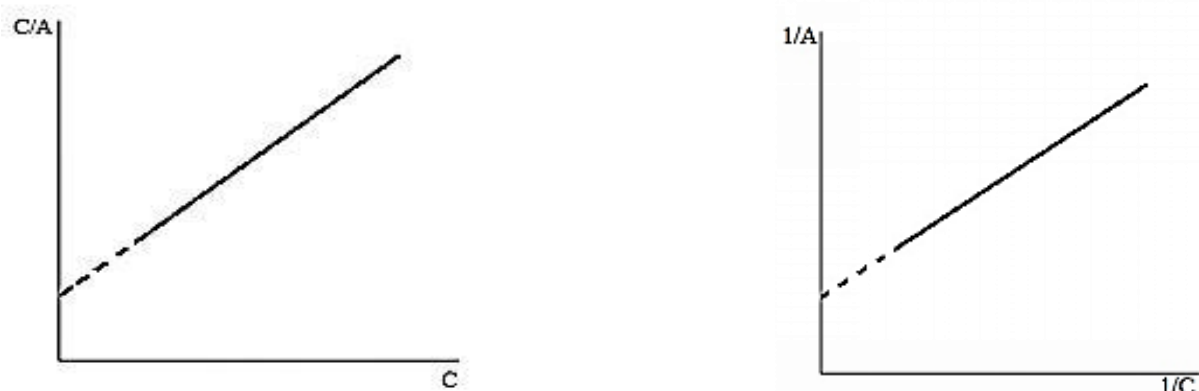


Рис. 1.8. Лінеаризовані форми ізотерми адсорбції Ленгмюра

адсорбованої речовини в поверхневому шарі A , а не надлишком Γ , як в теорії Гіббса. Це пов'язано з тим, що у випадку адсорбції із газів (і при малих концентраціях розчину) відмінність між надлишком та повним вмістом адсорбованої речовини в поверхневому шарі невелика, $\Gamma \approx A$.

Величина $A = \frac{x}{s}$ (або $A = \frac{x}{m}$, де m – наважка адсорбенту, а x – зміна маси адсорбтиву в результаті адсорбції) легко вимірюється експериментально.

В теорії Ленгмюра передбачається, що на поверхні поділу може адсорбуватися тільки один шар молекул і тому граничне значення питомої адсорбції A_{∞} відповідає утворенню на поверхні твердого тіла насиченого моношару. Це допущення теорії Ленгмюра зазвичай переноситься і на межу поділу фаз розчин – повітря та передбачається, що при порівняно високих концентраціях розчину на поверхні утворюється моношар із молекул ПАР, якому відповідає $\Gamma_{\infty} = A_{\infty}$.

За величиною $\Gamma_{\infty} = A_{\infty}$ можна розрахувати розміри молекул ПАР: площу поперечного перерізу полярної групи:

$$\omega = \frac{l}{(A_{\infty} N_A)} \quad (1.29)$$

і довжину молекули:

$$\delta = \frac{A_{\infty} M}{\rho} \quad (1.30)$$

Ізотерма Шишковського. Для опису адсорбції ПАР використовують емпіричне рівняння Шишковського, що пов'язує поверхневий натяг розчину з об'ємною концентрацією ПАР:

$$\sigma = \sigma_0 - A_{\infty} RT \ln(1 + KC) \quad (1.31)$$

де A_{∞} – гранична адсорбція; σ_0 – поверхневий натяг розчинника; σ – поверхневий натяг розчину; C – концентрація ПАР; K – константа адсорбційної рівноваги.

Спочатку воно було одержане узагальненням експериментальних даних, але потім Ленгмюр показав, що при суміщенні рівнянь Гіббса та Ленгмюра може бути одержане рівняння Шишковського, яке вірне в широких концентраційних межах при адсорбції ПАР.

Теорії полімолекулярної адсорбції БЕТ і Поляні. У більшості випадків мономолекулярний адсорбційний шар не компенсує надлишкову поверхневу енергію, тобто поверхневий адсорбційний шар може бути полімолекулярним. Типова ізотерма полімолекулярної адсорбції наведена на рис. 1.9. Теорію полімолекулярної адсорбції розробили Брунауер, Еммет і Теллер (Теорія БЕТ) та запропонували рівняння ізотерми полімолекулярної адсорбції БЕТ:

$$A = \frac{A_{\infty} C \frac{P}{P_s}}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \left[1 + (C - 1) \frac{P}{P_s}\right]}, \quad (1.32)$$

де A_{∞} – гранична адсорбція, C – константа (K_1/K_2 – відношення константи Ленгмюра, до константи капілярної конденсації), $\frac{p}{p_s}$ – відношення тиску насиченої пари адсорбтиву до тиску адсорбтиву в рідкій фазі.

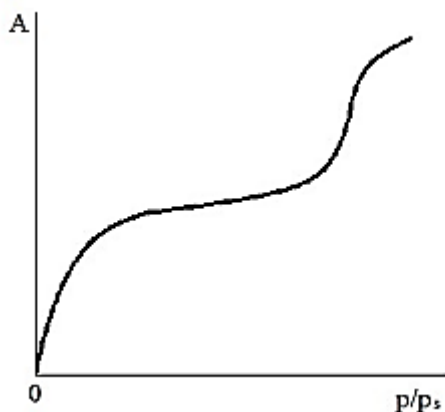


Рис. 1.9. Ізотерма полімолекулярної адсорбції БЕТ

При обробці експериментальних результатів рівняння БЕТ звичайно використовують в лінійній формі (рис. 1.10):

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{A(1 - \frac{p}{p_s})} = \frac{1}{A_{\infty}C} + \frac{C-1}{A_{\infty}C} \cdot \frac{p}{p_s} \quad (1.33)$$

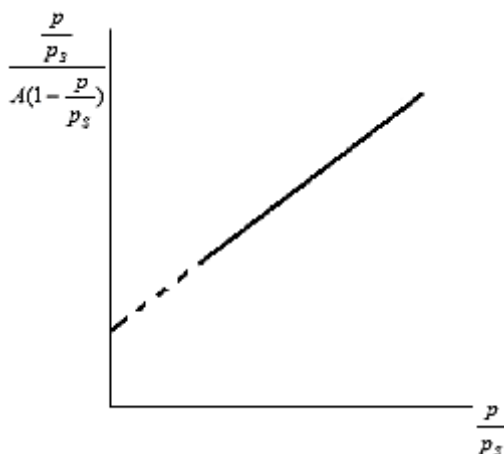


Рис. 1.10. Лінеаризована форма ізотерми полімолекулярної адсорбції БЕТ

Рівняння дозволяє графічно визначити постійні параметри A_∞ та C . Відрізок, що відсікається на осі ординат, дорівнює $\frac{1}{A_\infty C}$, а $\text{tg } \alpha = \frac{C-1}{A_\infty C}$.

Рівняння БЕТ дозволяє пояснити різні типи ізотерм адсорбції, які спостерігаються на практиці. Фактично *рівняння БЕТ*, це – рівняння узагальненої *теорії Ленгмюра*.

Рівняння *БЕТ* використовується для визначення питомої поверхні адсорбентів:

$$S_{\text{пит}} = A_\infty N_A w, \quad (1.34)$$

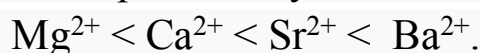
де $S_{\text{пит}}$ – питома поверхня; A_∞ – гранична адсорбція; N_A – число Авогадро; w – площа, яку займає молекула на поверхні.

Можливість утворення полімолекулярних шарів розглядалася в потенціальній теорії Полянї. Основне положення теорії адсорбції Полянї полягало в тому, що вона припускає існування на поверхні твердих адсорбентів адсорбційних сил, що діють на відстані, яка перевищує діаметр молекул адсорбтиву. По мірі віддалення від поверхні ці сили зменшуються і на деякій відстані доходять до нуля. При наближенні до поверхні адсорбенту адсорбційні сили підвищуються, але до певної межі, після чого вони знову починають падати, доходючи до нуля, і переходять в сили відштовхування. Таким чином, створюється об'ємне адсорбційне поле, котре рівномірно розподілене над всією поверхнею адсорбенту. Кожній точці поля відповідає певне значення адсорбційного потенціалу, що виражає інтенсивність сил тяжіння. За природою адсорбційні сили є силами Ван-дер-Ваальса. Молекули газу, потрапляючи в адсорбційне поле, притягуються поверхнею адсорбенту, утворюючи полімолекулярний шар, густина якого зменшується з віддаленням від поверхні адсорбенту. Теорія Полянї не дала математичного виразу ізотерми адсорбції, однак її уявлення лежать в основі сучасної теорії об'ємного заповнення пор адсорбенту молекулами адсорбтиву.

Адсорбція електролітів. Закономірності адсорбції сильних електролітів мають деякі особливості. Адсорбція електролітів – вибіркова. Іони (катіони або аніони), вибірково адсорбовані твердою поверхнею, надають їй певний електричний заряд. Адсорбція іонів у більшості випадків відбувається під дією хімічних сил, а не ван-дер-ваальсових, тому є більш складним процесом, ніж молекулярна адсорбція. Іонна адсорбція може перебігати за двома основними механізмами: 1) як еквівалентна або іонообмінна адсорбція; 2) як вибіркова адсорбція іонів на кристалах. І в тому, і в іншому випадку адсорбція відбувається внаслідок електростатичного притягання, іони протилежного знаку утворюють другий електричний шар на межі поділу рідкої та твердої фаз.

Адсорбція іонів залежить від їх заряду, розмірів і здатності до сольватації (гідратації). Чим вища валентність іона, тим краще він адсорбується. Адсорбція іонів однакової валентності буде тим більша, чим більший його радіус (і внаслідок, більша поляризація і менша гідратація). Адсорбційна здатність підвищується в ряду іонів, що утворюються елементами I групи періодичної системи: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$.

Двовалентні катіони розташовуються в аналогічний ряд:



Адсорбційна здатність одновалентних аніонів підвищується в ряду:



Такі ряди називаються *ліотропними* або *рядами Гофмейстера*.

У випадку адсорбції іонів на поверхні кристалів, до складу якого водять такі ж самі іони, адсорбцію розглядають як добудову кристалічної решітці адсорбуємим іоном – *правило Панета-Фаянса-Гана*.

Якщо в контакт з адсорбентом, на поверхні якого вже адсорбовані іони електроліту, привести інший електроліт, то, як правило, відбувається обмін іонами між поверхнею адсорбенту і розчином (або іонообмінна адсорбція).

Обмін частинок між фазами відбувається під впливом різниці хімічних потенціалів в рідкій і твердій фазах. В обміні іонів між адсорбентом і розчином можуть брати участь тільки рухомі протиіони подвійного шару. Таким чином, іонний обмін є вторинною адсорбцією, що відбувається при існуванні подвійного електричного шару (ПЕШ). Обмін іонів між зовнішньою частиною подвійного електричного шару і розчином відбувається постійно під дією теплового руху; при цьому обмінюються іони як одного виду (наприклад, K^+ на K^+), так і іони різної природи, але з тим же знаком заряду. Іонообмінна адсорбція специфічна і залежить від природи твердої фази і електролітів, що адсорбуються.

Речовини, що здатні до іонного обміну – *іоніти* або *іонообмінники* – використовуються для адсорбції іонів. Ці речовини складаються з жорсткої матриці (“каркаса” або “скелета”) – високомолекулярної сітки, в якій зафіксовані іони одного знаку (наприклад, іонізовані функціональні групи, хімічно зв’язані з каркасом полімеру) і просочені розчином, що містить в основному рухливі протиіони. Іонний обмін в таких системах проходить у дифузній частині ПЕШ.

Іоніти можуть бути *природні, синтетичні, органічні та неорганічні*. У залежності від здатності до обміну катіонами або аніонами іоніти поділяють на *катіоніти* або *аніоніти*.

До основних властивостей іонітів, що визначають їх якість як сорбентів, відносяться ємність, кислотно-основні властивості, селективність, набухання, хімічна стійкість і механічна міцність.

Внаслідок іонного обміну між іонітом та розчином електроліту встановлюється іонообмінна рівновага. Рівняння реакції іонного обміну між іонами $M_1^{z_1}$ і $M_2^{z_2}$ можна записати у вигляді:



де z_1 і z_2 – заряди іонів, риска вгорі означає, що іон знаходиться у фазі іоніту. Константа рівноваги цієї реакції, яку називають *константою іонного обміну*, дорівнює:

$$K_a = \frac{a_2^{z_1} \cdot a_1^{z_2}}{a_1^{z_2} \cdot a_2^{z_1}}, \quad (1.35)$$

де a_1 і a_2 – активності іонів у фазі іоніту та розчині відповідно.

Якщо припустити, що відношення коефіцієнтів активності близьке до одиниці, то замість термодинамічної константи рівноваги можна записати концентраційну константу – *коефіцієнт іонного обміну*:

$$K_c = \frac{c_2^{z_1} \cdot c_1^{z_2}}{c_1^{z_2} \cdot c_2^{z_1}}, \quad (1.36)$$

де c_i – рівноважні концентрації.

Константу рівноваги представляють також у формі:

$$K = K_c^{1/(z_1 z_2)} = \frac{c_2^{1/z_2} \cdot c_1^{1/z_1}}{c_1^{1/z_1} \cdot c_2^{1/z_2}}, \quad (1.37)$$

Це *рівняння Нікольського*, або *рівняння ізотерми обмінної адсорбції*. Воно одержало експериментальне підтвердження.

Значення іонного обміну для фармації велико. Застосовуючи іоніти, можна пом'якшувати жорстку воду або опріснювати засолену воду і одержувати воду, придатну для фармацевтичних цілей. Інше важливе застосування іонного обміну – використання для аналітичних цілей як метода вилучення із сумішей компонента, який аналізують.

В стадії вивчення знаходиться питання про медичне застосування іонітів шляхом введення їх високодисперсних форм безпосередньо в шлунково-кишковий тракт для зв'язування отруйних речовин, токсинів, а також для нормалізації іонного балансу в організмі.

1.5. Адсорбція на межі розчин – газ

Поверхневий шар розчину ПАР у воді називають *адсорбційним шаром* або *адсорбційною плівкою*. Вивчення властивостей і будови адсорбційних шарів показало, що вони мономолекулярні, тобто складаються з одного ряду молекул, орієнтованих певним чином.

Моношаром називають поверхневу плівку з одного шару молекул ПАР, що утворюється на межі поділу водного розчину ПАР з повітрям, органічною рідиною або твердою поверхнею.

Відповідно Ленгмюру і Харкінсу, полярні групи молекул ПАР розташовані на поверхні води, а вуглеводневі радикали повернені у бік повітря. В ненасиченому шарі, що містить незначну кількість ПАР, вони лежать або нахилені до поверхні рідини. Вертикальна орієнтація досягається тоді, коли усі місця на поверхні зайняті гідрофільними групами і на поверхні утворюється насичений мономолекулярний шар (рис. 1.11).

Можливість існування поверхневих плівок в різних агрегатних станах вперше показав Ленгмюр за допомогою спеціально сконструйованих терезів. Пристрій має рухоми планку, яка дає можливість зменшувати площу, що займає плівка, і виміряти тиск, що діє на планку. Таким чином отримують *криві стиснення* (залежність поверхневого тиску π плівки від площі поверхні S_M , яка приходить на 1 моль (або 1 молекулу) речовини плівки).

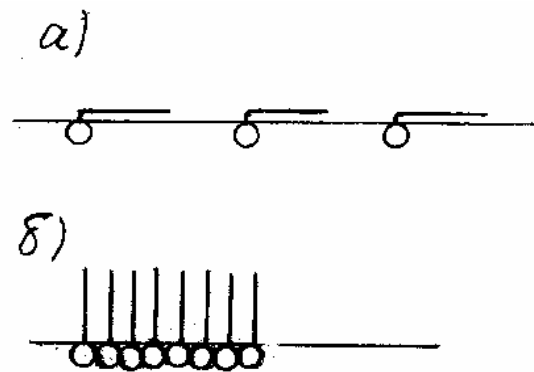
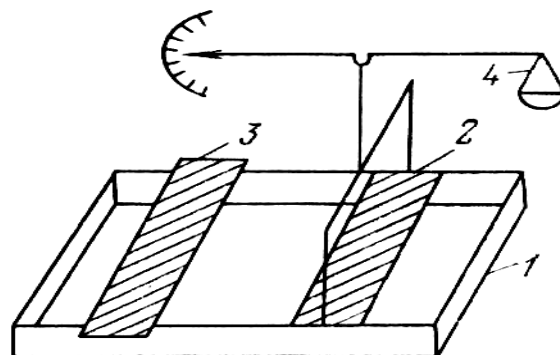


Рис. 1.11. Адсорбційний шар: а – розріджений; б – насичений («частокіл Ленгмюра»)

Двовимірний тиск, створюваний моношаром ПАР чисельно дорівнює різниці між поверхневим натягом чистої σ_0 води і поверхневим натягом води σ , покритої плівкою ПАР.



Принцип дії даного пристрою полягає в наступному. У кювету 1 наливають до країв рідину і на її поверхню між нерухомою 2 і рухомою 3 планками наносять речовину, що утворює моношар. У процесі теплового руху молекули речовини вдаряються об планку і створюють тиск, який можна врівноважити і виміряти за допомогою важків в чашці 4. Пересуваючи планку 3, можна змінювати площу S_M , що припадає на молекулу ПАР в моношарі, і тим самим змінювати двовимірний тиск плівки. Типове значення π – 10 мН/м. За результатами експерименту будується ізотерма поверхневого тиску, яка дозволяє визначити розміри молекул ПАР:

1) $S_i = \frac{1}{A}$ – площа, яку займає один моль ПАР за даному ступеню заповнення поверхні;

2) $S_0 = \frac{1}{A_\infty}$ – площа, яку займає один моль ПАР при граничному заповненні поверхні;

3) $S_0 = \frac{1}{A_\infty} \cdot \frac{1}{N_A}$ – площа, яку займає одна молекула ПАР при граничному ступеню заповнення поверхні.

Мономолекулярні шари, утворені нерозчинною в рідкій фазі речовиною, називаються *шарами Ленгмюра*, а аналогічні шари, які можуть утворюватися розчинними речовинами при їх адсорбції з розчину на поверхню – *шарами Гіббса*.

Криві стиснення виглядають по різному в залежності від будови речовини, головним чином від числа атомів вуглецю у вуглеводневому радикалі. Граничне значення площі на молекулу S_0 може розглядатися як власний перетин молекули ПАР; для будь-яких класів ПАР ця величина приблизно однакова і не залежить від довжини вуглеводневого радикала (це підтверджує міркування про вертикальне орієнтування молекул в щільному адсорбційному шарі).

При стисненні плівок, утворених глобулярними білками (альбуміном, гемоглобіном та ін.) до тиску ~ 20 мН/м ізотерми двовимірного тиску оборотні. При більшому стисканні плівок відбуваються незворотні зміни, а далі відбувається “*колапс*” – утворення складок (можливо утворення полімолекулярних шарів) і

відриву їх від поверхні. Товщина поверхневої плівки білків складає приблизно 1 нм . Тобто, макромолекули білків на поверхні води розгортаються – відбувається “поверхнева денатурація”. Інтерес представляють мономолекулярні шари білків і ферментів, одержані на водних розчинах, зокрема сульфату амонію. Білки в моношарах часто зберігають свої ферментативні властивості і здатність до імунних реакцій і зв’язуванню антитіл, що було встановлено за підвищенням товщини моношарів (Ленгмюр, Харкінс та ін.). Шляхом моделювання плівок було вивчено взаємодію ПАР з білками, реакції аденозінтрифосфорної кислоти з міозином в моношарі та ін.

Важливим об’єктом досліджень є плівки вуглеводів у воді, що стабілізовані ПАР. Вони є простішою моделлю біологічних мембран, утворених сумішшю природних водо- і маслорозчинних ПАР - білків і ліпідів. З’ясувалося, що їх електрична провідність підвищується при додаванні деяких біологічно-активних ПАР. Це дозволяє проводити моделювання біологічних процесів, наприклад, проходження нервового імпульсу в живому організмі.

Новий шаг в моделюванні кліткових мембран і кліток було зроблено при виявленні і розробці методів одержання *ліпосом і везикул* – своєрідних колоїдних частинок – *замкнених бішарових або полішарових мембран*, що відокремлюють внутрішній і зовнішній об’єми рідкої фази. Ліпосоми і везикули – об’єкти дослідження біохімії, медицини, фармакології. Використання ліпосом пов’язано з підвищенням вибіркової дії лікарських препаратів – лікарські речовини включають в ліпосоми, котрі переносять їх до ураженого хворобою органу.

Контрольні питання до Розділу 1

1. Які поверхневі явища вивчає колоїдна хімія?
2. За допомогою яких термодинамічних функцій можна описати стан поверхневого шару?
3. Наведіть термодинамічне та силове визначення поверхневого натягу та охарактеризуйте методи його визначення.
4. Які методи використовують для визначення поверхневого натягу рідин? Коротко охарактеризуйте їх. Правило Антонова.

5. За яким рівнянням можна розрахувати повну поверхневу енергію? Які дані необхідні для такого розрахунку?
6. Адгезія та змочування? Як впливає природа твердого тіла та рідини (міжмолекулярна взаємодія в них) на змочування та адгезію? Чим зумовлено поліпшення змочування водою гідрофобних поверхонь при введенні в неї ПАР?
7. Що характеризує собою крайовий кут змочування?
8. Адсорбція. Які параметри її кількісно характеризують? Відмінність між фізичною і хімічною адсорбцією.
9. Напишіть фундаментальне адсорбційне рівняння Гіббса.
10. Закон Генрі. Теорія адсорбції Ленгмюра. Рівняння Фрейндліха. Потенціальна теорія адсорбції Поляні. Теорія полімолекулярної адсорбції Брунауера, Еммета і Теллера. Кратко опишіть ці теорії.
11. Що являють собою поверхнево-активні речовини? Сформулюйте правило Дюкло-Траубе. Запишіть рівняння Шишковського.
12. Що розуміють під двовимірним станом речовини? Охарактеризуйте поверхневі плівки та наведіть їх класифікації.
13. Що таке іонний обмін? Наведіть рівняння Нікольського.
14. Які іоніти належать до неорганічних, органічних, синтетичних, природних?

Підготовка до тестування за темою «Поверхневі явища»

№	Тест з буклетів «Крок-1»	Дистрактори (А-Е)	Пояснення
1	Поверхнево-активні речовини широко використовують-ся у технології вироблення ліків. Вкажіть поверхнево-активну речовину для межі поділу водний розчин - повітря	А. Масляна кислота В. Сахароза С. NaCl Д. NaOH Е. HCl	ПАР – є органічні речовини (масляна кислота), які мають дифільну будову молекули. Вони містять в своєму складі неполярну частину – гідрофобний вуглеводневий радикал і полярну частину – гідрофільні функціональні групи (-COOH, -OH, -NH ₂ , та ін.). Адсорбуються на межі поділу фаз
2	Яке рівняння може бути використане	А. Шишковського В. Фрейндліха	Емпіричне рівняння Шишковського

	для розрахунку поверхневого натягу водного розчину пропіонової кислоти?	С. Гібса Д. Гельмгольца-Смолуховського Е. Релея	$\sigma = \sigma_0 - a \cdot \ln(1 + bc)$, де σ_0 і σ – поверхневий натяг розчинника і розчину, c – концентрація розчину ПАР, a і b – емпіричні сталі, застосовують для обчислення поверхневого натягу жирних кислот (або інших ПАР) з невеликим числом атомів вуглецю (до C_8)
3	Процес, при якому відбувається хімічна взаємодія між адсорбтивом і адсорбентом, називається:	А. Хемосорбція В. Сольватація С. Абсорбція Д. Десорбція Е. Седиментація	Процес, при якому між адсорбентом і адсорбтивом виникає хімічний зв'язок і вони втрачають індивідуальність, називається хімічною адсорбцією (хемосорбція)
4	На якому явищі, що характерно для дисперсних систем, заснована фармакологічна дія ентеросгелю (гідрогель метилкремнієвої кислоти)?	А. Адсорбція В. Адгезія С. Когезія Д. Змочування Е. Десорбція	Ентеросгель поглинає шкідливі домішки за рахунок поверхневого шару. Це явище має назву адсорбція
5	Міцелярні розчини ПАР застосовують у фармацевтичному виробництві як стабілізатори і солюбілізатори. Для якого з розчинів колоїдних ПАР можна очікувати найбільшого значення критичної концентрації міцелоутворення?	А. $C_9H_{19}SO_3Na$ В. $C_{14}H_{29}SO_3Na$ С. $C_{16}H_{33}SO_3Na$ Д. $C_{12}H_{25}SO_3Na$ Е. $C_{10}H_{21}SO_3Na$	Критична концентрація міцелоутворення (ККМ) – це концентрація ПАР, при якій в розчині виникають міцели, що призводить до зміни ряду властивостей розчинів. У гомологічних рядах ПАР з підвищенням молярної маси величина ККМ зменшується, бо здатність до асоціації зростає зі збільшенням довжини вуглеводневого радикалу. Найбільше значення ККМ у $C_9H_{19}SO_3Na$
6	Який з адсорбентів найбільш ефективний при абсорбції речовини	А. Активоване вугілля В. Силікагель С. Кварц	Абсорбція – процес, що проходить не тільки на поверхні, але й у об'ємі твердого сорбенту. Її

	з водного розчину?	D. Біла глина E. Гіпс	ефективність залежить від питомої поверхні S_{num} (сумарна поверхня всіх частинок, загальний об'єм яких складає 1 м^3 , або загальна маса – 1 кг). Найбільша питома поверхня у активованого вугілля, бо це пориста речовина
7	Поверхнева активність – це один з факторів біодоступності лікарських препаратів. У скільки разів зросте поверхнева активність при подовженні вуглеводного радикалу ПАР на групу $-CH_2-$?	A. 3,2 B. 1,5 C. 6,4 D. 2,8 E. 0,5	Згідно з правилом Дюкло-Траубе: у будь-якому гомологічному ряду (при малих концентраціях) подовження вуглеводного радикалу на групу $-CH_2-$ призводить до збільшення поверхневої активності в 3,0 – 3,5 рази
8	Згідно з правилом Панета-Фаянса, на поверхні кристалічного твердого адсорбенту з розчину адсорбується той іон, який:	A. Входить до складу сітки адсорбенту B. Не входить до складу сітки адсорбенту C. Не утворює з одним із іонів сітки важкорозчинну сполуку D. Утворює з одним із іонів сітки добре-розчинну сполуку E. Утворює з одним із іонів сітки важко-розчинну сполуку	Згідно з правилом Панета-Фаянса: кристали добудовуються лише тими іонами або атомами, які входять до їх складу
9	Які з наведених речовин належать	A. Неорганічні кислоти, основи	Поверхнево-інактивними речовинами по відношенню до

	до поверхнево-інертивних?	та їх солі В. Альдегіди та спирти С. Карбонові кислоти та мила Д. Аміни та сульфокислоти Е. Спирти та мила	межі поділу вода – повітря є неорганічні електроліти – кислоти, основи, солі, які добре розчиняються у воді і сильно гідратуються. Збільшення поверхневого натягу при цьому не велике і стає істотним при порівняно високих концентраціях.			
10	Стосовно межі поділу вода - повітря поверхнево-активною речовиною є:	А. Валеріанова кислота В. HCl С. NaOH Д. Сечовина Е. HI	По відношенню до межі поділу вода (полярний розчинник) – повітря поверхнево-активними речовинами є органічні речовини, які мають дифільну будову молекули, наприклад, жирні кислоти (валеріанова кислота), спирти, кетони, мила та інше. В своєму складі вони містять неполярну (вуглеводневий радикал) і полярну (-COOH) частини, які при розчиненні зменшують поверхневий натяг розчинника			
11	Застосування міцелярних ПАР у виробництві фармпрепаратів відбувається при концентрації, за якої міцели знаходяться у рівновазі з молекулами (іонами), яка має назву:	А. Критична концентрація і міцелоутворення В. Порогова концентрація С. Захисне число Д. Гідрофільно-ліпофільний баланс Е. Масова концентрація	За визначенням ІЮПАК, критична концентрація міцелоутворення (ККМ) – це концентрація ПАР, при якій в її розчині виникає велика кількість міцел, що перебувають в термодинамічній рівновазі з молекулами (іонами) і різко змінюють ряд властивостей розчинів			
12	Колоїдні поверхнево-активні речовини різного типу у великих масштабах використовують у виробництві фармацевтичних та косметичних	А. Іоногенних амфолітних ПАР В. Неіоногенних ПАР С. Іоногенних аніоноактивних ПАР Д. Іоногенних	За властивістю дисоціювати, амінокислоти належать до класу іоногенних амфолітних ПАР. В залежності від рН вони виявляють або кислотні, або основні властивості:			
			<table border="1"> <tr> <td>R-CH-COO⁻</td> <td>R-CH-COOH</td> <td>R-CH-COO⁻ NH₃⁺</td> </tr> </table>	R-CH-COO ⁻	R-CH-COOH	R-CH-COO ⁻ NH ₃ ⁺
R-CH-COO ⁻	R-CH-COOH	R-CH-COO ⁻ NH ₃ ⁺				

	препаратів. Амінокислоти, належать до класу:	катіоноактивних ПАР Е. Неіоногенних амфолітних ПАР	NH ₂ аніонні рН > IET	NH ₃ ⁺ катіонні рН < IET	Ізоелектричний стан, рН = IET
13	При очищенні гліцерину, який входить до складу багатьох лікарських форм, використовують активоване вугілля. Яке явище лежить в основі цього процесу?	А. Адсорбція В. Когезія С. Адгезія Д. Змочування Е. Капілярна конденсація	Активоване вугілля – поглинаюча речовина, має властивості адсорбента		
14	Глутамінова кислота застосовується як фармацевтичний препарат для стимуляції окисних процесів в тканинах мозку. За яким рівнянням можна визначити її поверхневий натяг?	А. Шишковського В. Релея С. Фрейндліха Д. Дюкло-Траубе Е. Нікольського	Для обчислення поверхневого натягу σ жирних кислот (або інших ПАР) з невеликим числом атомів вуглецю (до C ₈) використовують рівняння Шишковського: $\sigma = \sigma_0 - a \cdot \ln(1 + b \cdot C),$ (σ_0 – поверхневий натяг розчинника, C – концентрація, a, b – емпіричні сталі)		
15	Для адсорбції ПАР з неполярного розчинника бензолу найкращим адсорбентом буде:	А. Силікагель В. Вугілля С. Графіт Д. Тальк Е. Сажа	Згідно з правилом зрівнювання полярностей (правило Ребиндера) для адсорбції ПАР з неполярного розчинника (бензолу) найкращим адсорбентом буде гідрофільна речовина силікагель		
16	Використання активованого вугілля для очистки антибіотиків зумовлене процесом самочинної зміни концентрації компонентів у поверхневому шарі	А. Адсорбція В. Змочування С. Десорбція Д. Когезія Е. Адгезія	Адсорбція – процес самочинної зміни концентрації компонента у поверхневому шарі, порівняно із об'ємом фази		

	водних розчинів, у порівнянні з об'ємом фази. Цей процес називається:		
17	Технологія виготовлення лікарських препаратів широко використовує явища адсорбції та іонного обміну. Який катіон із водного розчину найкраще адсорбується на негативно заряджених ділянках поверхні адсорбенту:	A. Cs^+ B. K^+ C. Na^+ D. Li^+ E. H^+	Адсорбція іонів однакового заряду буде тим більша, чим більше його радіус. Звідси, більша поляризація і менша гідратація. Адсорбційна здатність зростає в ряду іонів $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$
18	Одним із найсучасніших методів очищення крові від токсичних речовин є гемо-сорбція. Яке фізичне явище лежить в основі цього методу?	A. Адсорбція B. Осмос C. Електропровідність D. Коагуляція E. Адгезія	Гемосорбція оснований на поглинанні із крові токсичних речовин активованим вугіллям, які концентруються у поверхневому шарі адсорбенту. Це явище має назву адсорбція
19	У яких одиницях вимірюють адсорбцію на твердій поверхні?	A. моль/кг B. моль/м ³ C. моль/м ² D. моль/л E. моль/дм ³	Для пористих твердих адсорбентів точно визначити площу поверхні важко, у таких випадках адсорбцію відносять до одиниці маси адсорбента (моль/кг).
20	Як з підвищенням температури змінюється фізична адсорбція речовини?	A. Зменшується B. Збільшується C. Переходить у хемосорбцію D. Зменшується у гетерогенних системах E. Збільшується у гомогенних системах	Фізична адсорбція речовин з підвищенням температури зменшується, оскільки зростає швидкість руху молекул адсорбату в поверхневому шарі адсорбенту, руйнується зв'язок між частинками адсорбенту і адсорбтиву і відбувається десорбція
21	Високі терапевтичні	A. Адсорбція B. Адгезія	Поглинання газів тільки поверхневим шаром твердого

	<p>властивості активованого вугілля обумовлені його великою питомою поверхнею. Як називається явище поглинання газів тільки поверхнею твердого тіла?</p>	<p>С. Когезія Д. Десорбція Е. Рекуперація</p>	<p>тіла з самочинною зміною концентрації компонента у поверхневому шарі, порівняно із об'ємом фази, називається адсорбцією</p>
22	<p>Організм людини засвоює жири тільки у вигляді емульсій. Рослинні масла й тваринні жири, що містяться в їжі під дією жовчі (емульгатора) емульгуються. Як при цьому змінюється міжфазний поверхневий натяг?</p>	<p>А. Знижується В. Спочатку знижується, потім підвищується С. Не змінюється Д. Підвищується Е. Спочатку підвищується, потім знижується.</p>	<p>Емульгатор знижує поверхневий натяг на межі поділу фаз та утворює структурно-механічний бар'єр і агрегативна стійкість емульсії підвищується.</p>

Розділ 2. ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ. КЛАСИФІКАЦІЇ, ОДЕРЖАННЯ ТА ОЧИСТКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Як і в будь-якій області знань, в колоїдній хімії не може бути одного способу класифікації, заснованого на тій чи іншій одиничній ознаці. Різноманіття властивостей дисперсних систем вимагає спільного застосування різних способів. Найбільше поширення одержали наступні класифікації.

2.1. Класифікації дисперсних систем

Класифікація за агрегатним станом фаз. Найбільш поширена класифікація дисперсних систем за агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища була запропонована Во. Оствальдом. Залежно від агрегатного стану дисперсної фази та дисперсійного середовища всі дисперсні системи можна розділити на 9 типів (табл. 2.1).

Таблиця 2.1

Основні типи дисперсних систем

№ типу системи	Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Умовне позначення системи	Тип системи	Приклади
1	Тверде тіло	Газ	Т/Г	Аерозолі	Дими, пил
2	Рідина	Газ	Р/Г	Аерозолі	Тумани
3	Газ	Газ	Г/Г	Не існує	
4	Тверде тіло	Рідина	Т/Р	Ліозолі, суспензії	Бактерії
5	Рідина	Рідина	Р/Р	Емульсії	Нафта
6	Газ	Рідина	Г/Р	Газові емульсії, піни	Мильна піна
7	Тверде тіло	Тверде тіло	Т/Т	Тверді колоїдні розчини	Сплави
8	Рідина	Тверде	Р/Т	Капілярні	Ґрунти

		тіло		системи, гелі	
9	Газ	Тверде тіло	Г/Т	Пористі і капілярні системи, ксерогелі	Хліб, силіка- гель

Скорочено тип системи записують у вигляді дробу з індексом (перша буква назви агрегатного стану) дисперсної фази в чисельнику, і з індексом дисперсійного середовища в знаменнику. Необхідна умова утворення дисперсної системи – обмежена розчинність речовини дисперсної фази в дисперсійному середовищі. Системи Г/Г не фігурують у класифікації внаслідок необмеженої взаємної розчинності газів. Однак флуктуації густини в газовому гомогенному середовищі призводять до гетерогенних утворень. Прикладом таких систем є атмосфера Землі. Блакитний колір неба можна пояснити лише гетерогенністю того газового середовища, що над нами. Якби воно було однорідним, без флуктуацій густини, то ми бачили б чорне небо.

Залежно від природи дисперсійного середовища розрізняють аерозолі (дисперсійним середовищем є газ чи повітря); тверді золі (дисперсійне середовище – тверде тіло); ліозолі (грецька *lios* – рідина) (дисперсійним середовищем є рідина). У залежності від природи дисперсійного середовища ліозолі називають гідрозолями (вода), органозолями (органічна рідина) чи, більш конкретно, алкозолями (спирти), етерозолями (етери) і т. д. Часто термін ліозолі змінюють на термін колоїдні розчини.

Класифікація за ступенем структурованості. Всі дисперсні системи за кінетичними властивостями дисперсної фази можна розділити на два класи: *вільнодисперсні системи*, у яких частинки дисперсної фази здатні вільно переміщуватися в дисперсійному середовищі (ліозолі, розведені суспензії, емульсії, аерозолі). Такі системи П. О. Ребіндер назвав *безструктурними системами* – в них частинки дисперсної фази не зв'язані одна з одною в суцільну сітку.

Їх механічні властивості визначаються дисперсійним середовищем; в'язкість порівняно мало відрізняється від в'язкості дисперсійного середовища.

Зв'язнодисперсні або структуровані системи – системи, в яких частинки дисперсної фази пов'язані одна з одною за рахунок міжмолекулярних сил і не можуть вільно рухатися, а здійснюють лише коливальні рухи в місцях їх розташування. В результаті міжмолекулярної взаємодії утворюється суцільна просторова сітка – матриця або своєрідний каркас. До структурованих дисперсних систем належать системи з твердим дисперсійним середовищем. Це капілярно-пористі тіла, мембрани, гелі, студні, піни, тверді розчини та ін.

Класифікація за ступенем дисперсності. Для вільнодисперсних і зв'язнодисперсних систем класифікації за ступенем дисперсності розрізняються.

Вільнодисперсні системи поділяються на *ультрамикрогетерогенні*, розмір частинок яких лежить у межах від 10^{-9} до 10^{-7} м (від 1 до 100 нм), *мікрогетерогенні* з розміром частинок від 10^{-7} до 10^{-5} м (від 0,1 до 10 мкм) і *грубодисперсні* з частинками, розмір яких перевищує 10^{-5} м.

Ультрамикрогетерогенні системи часто називають істинно колоїдними або просто колоїдними, тому що раніше тільки такі системи вважалися об'єктами колоїдної хімії. Зараз термін “колоїдний” застосовується в широкому змісті, він рівноцінний терміну “гетерогенно-дисперсний”, а за ультрамикрогетерогенними системами залишилася назва “золі” (лат. solutio – розчин).

До мікрогетерогенних систем відносяться суспензії (Т/Р), емульсії (Р/Р), піни (Г/Р), порошки (Т/Г).

З грубодисперсних систем найбільш поширені системи Т/Г (пісок, щебінь та ін.)

Зв'язнодисперсні системи (пористі тіла) класифікують згідно з М. М. Дубиніним на *мікропористі* – з розмірами пір до 2 нм, *перехідно-пористі* – з розмірами від 2 до 200 нм і *макропористі* – вище 200 нм.

Класифікація за міжфазною взаємодією. Ця класифікація придатна для систем з рідким дисперсійним середовищем. У залежності від характеру взаємодії між речовинами дисперсної фази і дисперсійного середовища дисперсні системи можуть бути *ліофільними* чи *ліофобними* (Фрейдліх) (ліофільний (грецька *lyo* – розчиняю і *phileo* – люблю – люблячий розчинення); ліофобний (грецька *lyo* – розчиняю і *phobos* – страх – що боїться розчинення).

Для ліофільних систем характерна сильна міжфазна взаємодія речовини дисперсної фази з речовиною дисперсійного середовища, для ліофобних – слабка. При взаємодії утворюються *сольватні* (*гідратні* у випадку води) оболонки з молекул дисперсійного середовища навколо частинок дисперсної фази, як і в істинних розчинах, а процес називається *сольватацією* (*гідратацією*). Ліофобні колоїдні системи є типовими колоїдними, а ліофільні системи це є розчини ВМС в “добрих” розчинниках (В. А. Каргін, С. Н. Ліпатов, В. В. Коршак).

Ліофільні системи термодинамічно стійкі ($\Delta G < 0$) і характеризуються самодовільним диспергуванням. Це можливо при умові, що підвищення вільної енергії зв'язане зі збільшенням поверхні при диспергуванні, компенсується зменшенням ентальпії в процесі сольватації та зростанням ентропії системи за рахунок поступового руху утворених частинок. Так, мила, глини самочинно “розпускаються” у воді, а високомолекулярні сполуки розчиняються в розчиннику до окремих макромолекул. Прийнято вважати, що цілком термодинамічно стійкими колоїдно-дисперсними системами є лише міцелярні розчини колоїдних ПАР і мікроемульсії, які фактично є їх різновидом. Ліофільні дисперсії колоїдних ПАР утворюють у розчинах агрегати (міцели), що складаються з десятків, сотень або навіть тисяч мономерних молекул (іонів).

Системи, у яких самодовільного диспергування не відбувається, називаються *ліофобними*, але *ліофілізованими* в тому чи іншому ступені. До цього типу систем відносять типові колоїдні розчини – золі металів (золота, срібла та ін.), галогенідів срібла, сульфідів миш'яку та ін. Гідрофобні золі є основним класом колоїдних

розчинів, у яких яскраво виявлені гетерогенність і висока дисперсність.

Говорячи про ліофільність і ліофобність дисперсних систем, завжди потрібно зауважувати, про який розчинник іде мова. Так, дисперсія каучуку у воді ліофобна, а в бензолі – ліофільна; ліофільний розчин білка у воді перетворюється на ліофобний золь при додаванні етанолу.

Класифікація за фазовою відмінністю. Дисперсні системи можна розділити на два основних класи : *суспензоїди* – високодисперсні гетерогенні системи (ліофільні чи ліофобні), частинки яких є агрегатами атомів чи молекул, які відділені чітко помітною фізичною межею поділу фаз від навколишнього середовища; *молекулярні колоїди* – стійкі й оборотні, гомогенні системи, що утворюються самодовільно, з окремими сольватованими макромолекулами як кінетичними одиницями. Розміри макромолекул відносяться до колоїдної області дисперсності і з цієї причини розчини ВМС можна віднести до молекулярних колоїдів.

Спільність цих двох класів речовин виявляється в існуванні безперервного переходу від одного до іншого. Розчини ВМС легко перетворюються на типові гетерогенні золі при безупинній, часто незначній зміні речовини середовища. Так, розчин білка при додаванні спирту переходить у ліофобний золь. Розчини ВМС при концентраціях, коли макромолекули утворюють структури (клубки, глобули, сітки), набувають властивостей, які є типовими для високодисперсних систем.

2.2. Одержання та очистка дисперсних систем

Вільнодисперсні системи – порошки, суспензії, золі, в тому числі аерозолі, емульсії та інші можуть бути одержані двома протилежними шляхами:

1) диспергуванням, або подрібненням крупних шматків речовини дисперсної фази до необхідної дисперсності;

2) конденсацією або об'єднанням молекул, атомів чи іонів в агрегати колоїдних розмірів.

Відповідно до цього існують *диспергаційні* і *конденсаційні* методи одержання дисперсних систем. Необхідно відзначити, що при диспергуванні і конденсації утворюються нові поверхні, отже, ці процеси, за винятком самодовільного диспергування, потребують витрати енергії.

2.2.1. Диспергаційні методи одержання дисперсних систем

При диспергуванні одна частина роботи витрачається на об'ємну деформацію тіла, інша – на утворення нових поверхонь. Повна робота, що витрачається на диспергування, виражається рівнянням П.О. Ребіндера:

$$W = W_{\text{деф.}} + W_n = kV + \sigma \Delta s, \quad (2.1)$$

де k – коефіцієнт пропорційності, який дорівнює роботі об'ємної деформації одиниці об'єму конденсованого тіла, V – об'єм тіла; σ – енергія утворення одиниці поверхні чи поверхневий натяг; Δs – збільшення площі поверхні чи площа поверхні, що утворилася при руйнуванні тіла.

Руйнування матеріалів може бути полегшено при використанні ефекту Ребіндера – адсорбційного зниження твердості тіл за рахунок додатку сторонніх речовин, які називаються *понижувачами твердості*. Такими речовинами можуть бути електроліти – солі та луги, поверхнево-активні речовини.

Для одержання дисперсних систем *методом диспергування* використовують *механічне* (дробарки, жорна, ступки, млини різних типів), *ультразвукове* (ультразвукові коливання), *електричне* (вольтова дуга, електрогідравлічний ефект) *диспергування* і *пептизацію*.

Суть *пептизації* полягає в тому, що свіжий (пухкий) осад переводять у золь шляхом його обробки пептизатором: розчином електроліту, розчином ПАР або розчинником.

Розрізняють три способи пептизації: адсорбційна пептизація, дисольюційна (чи хімічна) пептизація, промивання осаду розчинником (дисперсійним середовищем).

Диспергаційні методи не можуть бути використані для одержання дисперсних систем з розміром частинок дисперсної фази 10^{-9} - 10^{-7} м (1 – 100 нм). Такі системи можна одержати тільки конденсаційними методами.

2.2.2. Конденсаційні методи одержання дисперсних систем

Процес конденсації припускає утворення нової фази на вже наявних поверхнях (стінках посудини, сторонніх частинках) – *гетерогенна конденсація* або на поверхні зародків, що виникають самочинно в результаті флуктуації густини і концентрації речовини в системі – *гомогенна конденсація*. Щоб сконденсована речовина не поверталася до початкового стану і конденсація продовжувалася, необхідною умовою є стан пересичення системи.

Залежно від шляху досягнення стану пересичення розчину або пари, конденсаційні методи поділяють на *хімічні* і *фізичні*.

Хімічні методи. Будь-яка хімічна реакція, що призводить до утворення малорозчиненого, а у випадку конденсованих фаз і леткого продукту (чи, навпаки, нелеткого – при взаємодії газів) може в принципі використовуватися для одержання дисперсної системи. За типом реакцій, що призводять до утворення важкорозчинних сполук, розрізняють методи: *гідролізу, відновлення, окиснення, реакції подвійного обміну.*

До фізичних методів одержання дисперсних систем відносяться – *метод конденсації парів і метод заміни розчинника.*

Метод конденсації парів. При зміні параметрів системи, наприклад, при зниженні температури, тиск пари може стати вищим за рівноважний тиск пари над рідиною (чи над твердим тілом) і в газовій фазі виникає нова рідка (тверда) фаза. У результаті система стає гетерогенною – утворюється туман (дим).

Метод заміни розчинника. Метод заснований на такій зміні параметрів системи, при якій хімічний потенціал компонента в

дисперсійному середовищі стає вищим за рівноважний і тенденція до переходу системи в рівноважний стан призводить до утворення нової фази. У методі змінюють склад дисперсійного середовища. Так, якщо істинний розчин речовини додавати до рідини, яка добре змішується з розчинником істинного розчину, але в якій погано розчиняється речовина дисперсної фази, то розчин суміші є пересиченим, відбувається агрегація з утворенням частинок нової фази – дисперсної.

Конденсаційні й диспергаційні методи застосовують для одержання лікарських препаратів: суспензій, емульсій, аерозолів та ін.

2.3. Очистка колоїдних розчинів

Одержані тим чи іншим способом колоїдні розчини майже завжди забруднені домішками, найчастіше електролітами, що значно знижує їх стійкість. Для отримання стійких систем золі очищають від домішок. Очищення колоїдних розчинів можна проводити за допомогою діалізу, електродіалізу та ультрафільтрації.

Діаліз – метод розподілу компонентів розчину, заснований на різній дифузії їх через мембрану. Цей метод використовують в основному для відділення частинок золю, що не проходять через мембрану, від істинно розчинених речовин, які добре дифундують через неї.

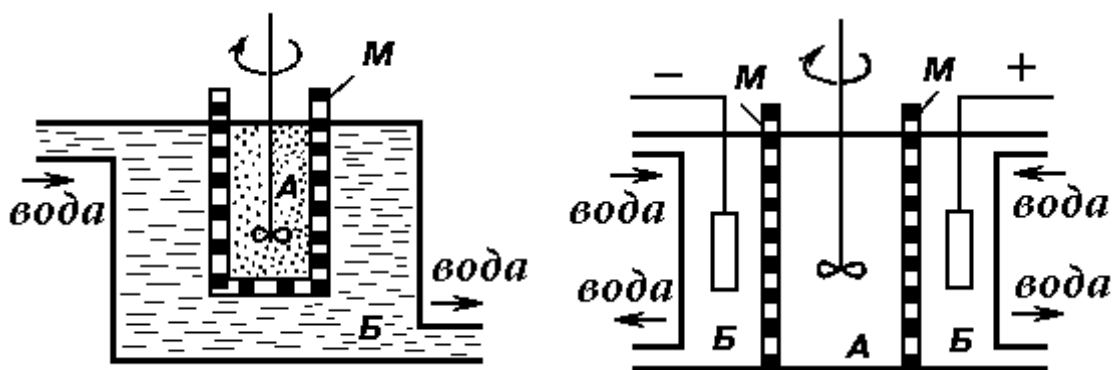


Рис. 2.1. Схема діалізатора: Рис. 2.2. Схема електродіалізатора:
 А – колоїдний розчин; Б – розчинник (вода); М – мембрана

Більш досконалим є метод очистки колоїдних розчинів, що отримав назву *електродіалізу*. Електродіаліз – це процес діалізу,

який проводять в постійному електричному полі. Прилад для його проведення називається електродіалізатором (рис. 2.1). Висока швидкість діалізу в електродіалізаторі зв'язана з тим, що електричне поле значно прискорює рух іонів. Електродіаліз широко застосовують для очистки дисперсних систем у медицині, біохімії, фармацевтичній, фотохімічній, цукровій та ін. галузях промисловості.

Компенсаційний діаліз і вивідіаліз – методи, які використовують для дослідження біологічних рідин, що є колоїдними системами. Принцип методу компенсаційного діалізу полягає в тому, що в діалізаторі замість чистого розчинника використовують розчини певних низькомолекулярних речовин різної концентрації. До цього методу близьким є метод *вивідіалізу* (вивідифузії), який застосовується для прижиттєвого визначення в крові низькомолекулярних складових частин.

Принцип компенсаційного діалізу був використаний при створенні апарату, названого “штучною ниркою”. За допомогою “штучної нирки” можна очищати кров від продуктів обміну речовин, тимчасово замінюючи функцію хворої нирки при гострій нирковій недостатності, при опіках та ін. Апарат підключають до системи кровообігу хворого. Кров під тиском, створеним пульсуючим насосом (штучне серце), перебігає в вузькому зазорі між двома мембранами, які омиваються зовні фізіологічним розчином. Завдяки великій робочій поверхні мембран (1,5 м²) із крові за 3-4 години вилучаються “шлаки” – продукти обміну і розпаду тканин (сечовина, іони калію та ін.) і частина рідини. В теперішній час одержали поширення гемодіалізатори разового користування, які виготовлені з полімерних матеріалів: поліетилену, полівінілхлориду, полістиролу, поліоксану та ін.

Ультрафільтрацією називається діаліз, який проводять під підвищеним тиском чи при розрідженні (вакуумі). Власне кажучи, ультрафільтрація не є методом очистки золів, а лише метод їхнього концентрування. При цьому підвищується концентрація тільки дисперсної фази, склад дисперсійного середовища практично

залишається постійним. Використовуючи мембрани з визначеним діаметром пір, розділяють частинки дисперсної фази на фракції та приблизно визначають їх розміри. Так було знайдено розміри деяких вірусів та бактерій. Все це говорить про те, що ультрафільтрація є не тільки методом очистки колоїдних розчинів, але може бути використана і для дисперсійного аналізу та препаративного розділення дисперсних систем.

Ультрафільтрацію можна проводити разом з електродіалізом (*електроультрафільтрація*), завдяки чому значно прискорюється процес очистки колоїдного розчину.

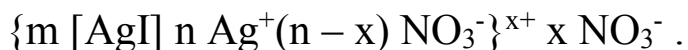
2.4. Будова міцел гідрозолів

Частинку дисперсної фази ультрамікрогетерогенної системи разом з подвійним електричним шаром (ПЕШ) називають *міцелою*. Внутрішню частину міцели становить електронейтральний *агрегат* основної речовини. На поверхні агрегату розташовані потенціалвизначаючі іони. Агрегат з потенціалвизначаючими іонами називається *ядром* міцели. Ядро разом з адсорбційним шаром протиіонів називається *гранулою*. Гранулу оточують протиіони дифузного шару. Іноді термін «частинка» використовується замість терміну «гранула». Гранула разом з дифузною частиною ПЕШ називається *міцелою*. Міцела на відміну від гранули електронейтральна.

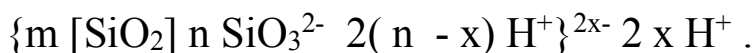
Наприклад, для золю AgI, міжміцелярною рідиною якого є розчин KI, можна написати наступну формулу міцели:



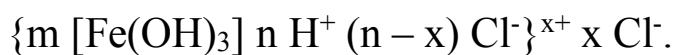
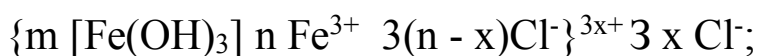
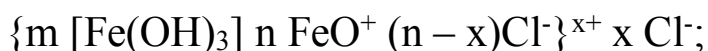
Формула міцели золю AgI в розчині AgNO₃:



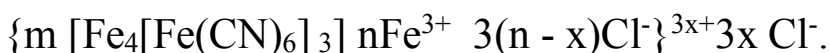
Існують випадки, коли іоногенна частина міцели може утворитися з речовини самого агрегату. Прикладом такої дисперсної системи може слугувати гідрозоль діоксиду кремнію. Поверхня агрегату, реагуючи з водою, утворює кислоту H_2SiO_3 . Формула міцели такого золю буде:



Міцела золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ у відповідності з тим, що є стабілізатор, може бути виражена формулами:



Залежно від умов приготування гранули гідрозолю берлінської лазури можуть бути як негативними, так і позитивними:



Контрольні питання до Розділу 2

1. Що називається дисперсною фазою і дисперсійним середовищем?
2. Які способи класифікації дисперсних систем вам відомі?
3. Які дисперсні системи називаються ліофільними, а які – ліофобними?
4. Що таке золь? Класифікуйте золі за всіма відомими вам способами класифікації дисперсних систем.
5. Що є мірою гетерогенності та ступеню роздрібненості дисперсних систем? Якими параметрами характеризують ступінь роздрібненості та який зв'язок між ними?
6. Чим пептизація відрізняється від диспергування? Як вибрати відповідний спосіб пептизації коагуляту?
7. Наведіть приклади безструктурних і структурованих дисперсних систем.
8. Назвіть дві основні ознаки колоїдного стану речовини.

**Підготовка до тестування за темою «Дисперсні системи.
Класифікації, одержання та очистка дисперсних систем»**

№	Тест з буклетів «Крок-1»	Дистрактори (А-Е)	Пояснення
1	У фармацевтичній практиці широко використовують виготовлення ліків у вигляді колоїдно-дисперсних систем. Який метод одержання золів відноситься до фізичної конденсації?	А. Заміна розчинника В. Відновлення С. Окиснення Д. Гідроліз Е. Подвійний обмін	До фізичної конденсації належить метод заміни розчинника. Він полягає в тому, що розчин додають маленькими порціями до рідини, яка змішується з розчином, але в якій речовина так мало розчиняється, що практично виділяється у вигляді високодисперсної фази, тобто утворюється дисперсна система
2	Деякі лікарські препарати є колоїдними розчинами. До істинно колоїдних розчинів відносяться системи, розмір частинок яких знаходиться у межах:	А. $10^{-9} - 10^{-7}$ м В. $10^{-7} - 10^{-4}$ м С. 10^{-4} м Д. 10^{-9} м Е. $10^{-9} - 10^{-4}$ м	Істинно колоїдні або ультрамікрогетерогенні розчини мають розмір частинок $10^{-9} - 10^{-7}$ м
3	Як називається емульсія, частинки дисперсної фази якої є деформованими і мають вигляд поліедрів?	А. Висококонцентрована В. Концентрована С. Розбавлена Д. Пряма Е. Зворотна	Висококонцентрована емульсія має концентрацію дисперсної фази більше 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

4	До істинно колоїдних відносяться системи, розмір частинок яких знаходиться у межах:	A. $10^{-9} - 10^{-7}$ м B. $10^{-7} - 10^{-4}$ м C. $> 10^{-4}$ м D. $\leq 10^{-9}$ м E. $10^{-9} - 10^{-4}$ м	Істинно колоїдні або ультрамікрогетерогенні розчини мають розмір частинок $10^{-9} - 10^{-7}$ м
5	В аптечній практиці застосовують мікрогетерогенні системи з рідким дисперсійним середовищем і твердою дисперсною фазою. Така лікарська форма є:	A. Суспензією B. Піною C. Порошком D. Аерозолем E. Емульсією	Суспензіями називають мікрогетерогенні системи з рідким дисперсійним середовищем і твердою дисперсною фазою
6	Золь $Al(OH)_3$ одержали обробкою свіжовиготовленого осаду $Al(OH)_3$ невеликою кількістю розчину HCl . Яке явище лежить в основі одержання золю?	A. Хімічна пептизація B. Хімічна конденсація C. Промивання розчинником D. Механічне диспергування E. Фізична конденсація	Пептизація – фізико-хімічне диспергування. Свіжий осад, утворений при коагуляції колоїдного розчину, переводять у золь, обробляючи його пептизатором, наприклад, розчином електроліту (HCl). При додаванні електроліту його іони адсорбуються на частинках осаду, надаючи їм однаковий заряд, внаслідок чого виникають сили електростатичного відштовхування і відбувається процес дезагрегації
7	Приготована емульсія лікарської речовини має розмір частинок дисперсної фази 10^{-6} м. До якого типу дисперсних систем (класифікація за ступенем дисперсності)	A. Мікрогетерогенна система B. Гетерогенна система C. Грубодисперсна система D. Колоїдно-дисперсна система E. Ультрамікрогетерогенна система	Емульсіями називають мікрогетерогенні вільнодисперсні системи, в яких дисперсійне середовище і дисперсна фаза рідкі. Дисперсність емульсії змінюється від краплин розміром 10^{-7} м до таких, які можна побачити неозброєним оком

	слід віднести дану лікарську форму?		
8	Емульсії класифікують за об'ємною концентрацією дисперсної фази. До якої групи належать емульсії з концентрацією 0,1 – 74,0% об.?	A. Концентровані B. Розбавлені C. Висококонцентровані D. Прямі E. Зворотні	Згідно з класифікацією за об'ємною концентрацією дисперсної фази, емульсії з концентрацією 0,1 – 74% об'єму належать до концентрованих
9	Емульсії – одна із форм фармпрепаратів, що застосовуються в медицині. Яка пара рідин утворить емульсію?	A. Вода – олія B. Вода – етанол C. Вода – етер діетиловий D. Етанол – діетиловий етер E. Метилацетат – вода	Найбільше розповсюдження мають емульсії, в яких одна з фаз – вода. Другу фазу утворює неполярна чи мало полярна фаза, яку незалежно від природи, називають маслом (вода – олія)
10	Емульсії, які містять менше, ніж 0,1% (за об'ємом) дисперсної фази відносяться до:	A. Розведених B. Концентрованих C. Висококонцентрованих D. Типу вода–масло E. Типу масло– вода	Емульсії з концентрацією дисперсної фази менше, ніж 0,1% від об'єму відносяться до розведених
11	Взаємодія між дисперсною фазою та дисперсійним середовищем для різних систем проявляється не однаковою мірою. Якщо дисперсна фаза слабо взаємодіє з середовищем, то систему називають:	A. Ліюфобна B. Ліюфільна C. Гідрофільна D. Вільнодисперсна E. Зв'язано-дисперсна	Якщо дисперсна фаза слабо взаємодіє з середовищем, то систему називають ліюфобною (від грецького <i>phobos</i> – страх)
12	Дисперсність частинок в істинно колоїдних	A. $10^9 - 10^7 \text{ м}^{-1}$ B. $10^7 - 10^4 \text{ м}^{-1}$ C. $> 10^4 \text{ м}^{-1}$	Дисперсність (<i>D</i>) визначають як величину, зворотну розміру

	системах відповідає значенням:	D. $< 10^9 \text{ м}^{-1}$ E. $10^9 - 10^4 \text{ м}^{-1}$	частинки (a): $D = \frac{1}{a}$, де a – діаметр сферичної частинки або довжина ребра частинки із формою куба. Дисперсність частинок в істинно колоїдних системах відповідає значенням $10^9 - 10^7 \text{ м}^{-1}$
13	Яку з формул матиме міцела золю аргентум(I) йодиду, що одержаний з розчинів AgNO_3 та KI за надлишку аргентум(I) нітрату?	A. $\{m[\text{AgI}]n\text{Ag}^+(n-x)\text{NO}_3^-\}^{x+}x\text{NO}_3^-$ B. $\{m[\text{AgI}]n\text{K}^+(n-x)\text{I}^-\}^{x+}x\text{I}^-$ C. $\{m[\text{AgI}]n\text{I}^-(n-x)\text{K}^+\}^{x-}x\text{K}^+$ D. $\{m[\text{AgI}]n\text{NO}_3^-(n-x)\text{Ag}^+\}^{x-}x\text{Ag}^+$ E. $\{m[\text{AgI}]n\text{Ag}^+(n-x)\text{I}^-\}^{x+}x\text{I}^-$	Склад міцели йодиду срібла, утвореного при надлишку аргентум(I) нітрату виражається формулою: $\{m[\text{AgI}]n\text{Ag}^+(n-x)\text{NO}_3^-\}^{x+}x\text{NO}_3^-$ Потенціалвизначаючими іонами є іони Ag^+ , бо вони добудовують кристалічну решітку AgI і тому саме вони, а не іони NO_3^- , є потенціалвизначаючими. Заряд гранули x^+ , зумовлений надлишком іонів Ag^+ у кількості x порівняно з числом іонів NO_3^- . Міцела електронейтральна, тому в дифузному шарі міститься x іонів NO_3^-
14	Кров являє собою складну ліофілізовану дисперсну систему, в якій роль дисперсій- ного середовища відіграє плазма, а розміри частинок дисперсної фази лежать в інтервалі 2-13 мкм. Цю фракцію крові можна охаракте- ризувати як:	A. Мікрогетерогенна B. Ультрамикро- гетерогенна C. Грубодисперсна D. Високодисперсна E. Низькодисперсна	Дисперсними називаються гетерогенні системи з високим ступенем дисперсності. Гетерогенна система, в якій одна з фаз роздроблена до частинок мікроскопічних розмірів $(2-13) \cdot 10^{-6}$ як у наведеному випадку, називається мікрогетерогенною
15	При вивченні текучості порошків були	A. 20 B. 30 C. 40	Кутом природного відхилення називається кут, утворений порошком, насипаним у

	отримані різні кути природного скосу. Визначте за значенням кутів скосу порошок, що має максимальну текучість:	D. 50 E. 60	вигляді конусу, і горизонтальною площиною. Чим менше кут відхилення, тим більша текучість порошку
16	В медичній практиці для лікування захворювань шкіри використовують мазі та пасти на основі кальцієвих, магнієвих, цинкових препаратів, що являють собою:	A. Висококонцентровані суспензії B. Агрегативно стійкі суспензії C. Седиментаційно стійкі суспензії D. Ліюфобні суспензії E. Ліюфільні суспензії	Пасти – висококонцентровані суспензії, які утворюються при підвищенні концентрації дисперсної фази агрегативно стійкої суспензії до гранично можливої величини. Майже все дисперсійне середовище у пастах зв'язане у сольватних плівках, які розділяють частинки. В зв'язку з відсутністю вільної рідини пасти мають велику в'язкість, деяку міцність
17	Колоїдний розчин – це одна з лікарських форм. Вкажіть структурну одиницю колоїдного розчину:	A. Міцела B. Молекула C. Атом D. Іон E. Вільний радикал	Міцела – структурна колоїдна одиниця, це кристалик дисперсної фази з оточуючим його подвійним електричним шаром
18	В медицині для лікування шкірних хвороб застосовують пасти. До якого класу дисперсних систем належать пасти?	A. Суспензії B. Порошки C. Аерозолі D. Емульсії E. Піни	Пасти – висококонцентровані суспензії, які утворюються при підвищенні концентрації дисперсної фази агрегативно стійкої суспензії до гранично можливої величини
19	Яка з речовин при розчиненні у воді утворює колоїдний розчин?	A. Коларгол B. Сахароза C. Натрію сульфат D. Аргентуму нітрат E. Калію глюконат	При розчиненні у воді лише коларгол утворює ліюфобний колоїдний розчин, бо у своєму складі він має до 70% колоїдного срібла і 30% білка альбуміна, який з'єднує між собою частинки срібла та

			підтримує їх у активному стані. Інші речовини ліофільні – добре розчиняються у воді та утворюють істинні розчини
20	На біодоступність порошку впливає ступінь подрібненості речовини, мірою якого є:	A. Дисперсність системи B. Маса частинок C. Об'єм частинок D. Щільність розчину E. Концентрація речовини	Для характеристики ступеня роздрібненості використовують поняття дисперсності системи $D = 1/a$, де a – розмір (діаметр сферичної частинки, або довжина ребра частинки із формою куба). Розмірність $[D]=m^{-1}$. З підвищенням дисперсності порошоків збільшується адсорбуюча, обволікаюча, антисептична дія

Розділ 3. МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем – властивості, які зв’язані з хаотичним рухом колоїдних частинок. Це обумовлює в дисперсних системах такі явища як дифузію, осмос та седиментацію. Історично вивчення молекулярно-кінетичних властивостей дисперсних систем зв’язано з броунівським рухом.

3.1. Броунівський рух

Тепловий рух частинок дисперсної фази в колоїдних і мікрогетерогенних системах отримав назву броунівського руху на честь англійського ботаніка Роберта Броуна (1827 р.). Він спостерігав в мікроскопі рух пилку квітів у воді. Броун не міг пояснити природу цього явища, але встановив, що рух частинок пилку не послаблюється з часом, не залежить від зовнішніх умов.

Гуї (1888 р.) і Екснер (1900 р.) припустили, що броунівський рух має *молекулярно-кінетичну природу*, тобто є наслідком теплового руху. Вірність цієї точки зору було підтверджено теоретичними розрахунками Ейнштейна і Смолуховського та експериментальними роботами Перрена, Сведберга і ряду інших дослідників. Тепер точно встановлено, що хаотичний рух колоїдних частинок є слідством ударів, нанесених їм молекулами середовища, які знаходяться в тепловому русі. Якщо частинка достатньо мала, то число ударів на неї з різних сторін неоднакове, і частинка одержує періодичні імпульси, що примушує її рухатись в різних напрямках за дуже складними траєкторіями. Зі збільшенням розмірів і маси частинки імовірність компенсації ударів та її інерція збільшується. Це приводить до того, що частинки розміром близько 5 мкм, виконують рух, який ми сприймаємо як коливання відносно деякого центру. При діаметрі частинки більш ніж 5 мкм броунівський рух практично припиняється. Крім поступального та коливального руху малі частинки здійснюють і обертальний рух.

В результаті більшої кількості ударів, котрі наносять частинці молекули середовища, остання змінює свій напрямок і швидкість надто часто. За одну секунду частинка може змінити напрямок свого

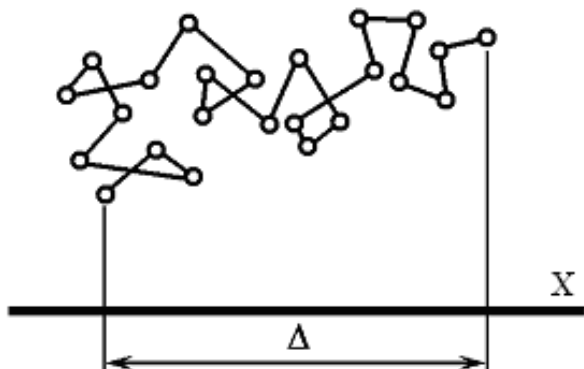


Рис. 3.1. Схема броунівського руху частинки

руху понад 10^{20} разів. В таких умовах визначити дійсний шлях частинки неможливо, але можна визначити середню відстань, на яку вона зміщується за одиницю часу. На рис. 3.1 схематично представлена проекція руху частинки. Цю проекцію можна знайти, якщо спостерігати за броунівським рухом однієї частинки в мікроскопі і реєструвати її положення на полі видимості через однакові проміжки часу. Рух частинок від одного зареєстрованого положення до іншого тільки умовно зображено прямою лінією. Насправді рух частинки має надто складну зигзагоподібну траєкторію в просторі.

Кількісною мірою переміщення частинки при броунівському русі є *середньоквадратичне значення проекції зсуву* ($\bar{\Delta}$), яке визначається рівнянням:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_3^2 + \dots}{n}}, \quad (3.1)$$

де $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \dots$ – окремі проекції зсуву частинки на ось X; n – число проекцій, узятих для розрахунку.

3.2. Дифузія в істинних розчинах та колоїдних системах

Дифузією називається самочинний процес вирівнювання концентрації молекул, іонів або колоїдних частинок по всьому об'єму системи внаслідок їх теплового хаотичного руху. Встановлюється однаковий хімічний потенціал кожного компонента в усіх елементах об'єму системи. Таким чином, дифузія є макроскопічним

проявленням теплового руху частинок і тому завжди йде тим швидше, чим вища температура. Процес дифузії необоротній, він перебігає до повного вирівнювання концентрації, так як хаотичному розподілу частинок відповідає максимальна ентропія системи.

Кількісно дифузія може бути описана рівнянням першого закону Фіка (1855 р.) в диференційній формі:

$$dm = -D \frac{dC}{dx} s d\tau, \quad (3.2)$$

де m – кількість речовини, що дифундувала; D – коефіцієнт пропорційності або коефіцієнт дифузії, $\text{м}^2/\text{с}$; dC/dx – градієнт концентрації; s – площа поперечного перетину, через яку йде дифузія; τ – час дифузії.

Знак мінус перед правою частиною рівняння вказує, що дифузія йде у бік зменшення концентрації.

Якщо підтримувати градієнт концентрації постійним, дифузійний потік не змінюється з часом і в системі встановлюється стаціонарний процес дифузії. Для цього випадку можна записати:

$$m = -D \frac{dC}{dx} s \tau \quad (3.3)$$

Коефіцієнт дифузії D чисельно дорівнює кількості речовини, яка дифундує через одиницю площі в одиницю часу при градієнті концентрації, що дорівнює одиниці. Тобто D – це кількісна міра дифузії в стандартних умовах.

Ейнштейн (1908 р.) вивів рівняння, яке зв'язує коефіцієнт дифузії D з абсолютною температурою системи T , в'язкістю дисперсійного середовища η і радіусом частинок дисперсної фази r .

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{B} = \frac{kT}{B} \quad (3.4)$$

де R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура; N_A – стала Авогадро; k – стала Больцмана; $B = 6\pi\eta r$.

Це є рівняння Ейнштейна. Для частинок, які за формою близькі до сферичних, $B = 6\pi\eta r$ і можна записати:

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (3.5)$$

Величина D залежить від розміру частинок. Оскільки розміри колоїдних частинок великі порівняно з розмірами звичайних молекул, значення коефіцієнта дифузії в колоїдних системах малі.

Скориставшись рівнянням Ейнштейна, можна визначити радіус частинки і масу 1 моля речовини, якщо відомі значення D , T і η :

$$r = kT / (6\pi\eta D), \quad (3.6)$$

$$M = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho N_A, \quad (3.7)$$

де ρ – густина дисперсної фази.

Для визначення величини D необхідно виміряти швидкість зміни концентрації в шарі розчину, в якому йде дифузія. Найчастіше концентрацію визначають оптичним методом, вимірюючи показник заломлення, оптичну густину розчину та ін.

Причина дифузії в істинних розчинах, як вище вказано, полягає в тепловому русі молекул. Аналогічно в колоїдних системах причиною дифузії дисперсної фази є броунівський рух частинок. Якщо існує зв'язок між броунівським рухом і дифузією, то повинен існувати зв'язок між середньо квадратичним значенням проекції зсуву частинки $\bar{\Delta}$ і коефіцієнтом дифузії D . Цей зв'язок був встановлений Ейнштейном (1905 р.) і незалежно від нього Смолуховським (1906 р.).

$$D = \bar{\Delta}^2 / (2\tau), \quad (3.8)$$

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2D\tau} \quad (3.9)$$

Підставляючи в рівняння (3.9) значення D (рівняння Ейнштейна (3.5)) можна одержати:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{2RT\tau}{N_A 6\pi\eta r}} \quad (3.10)$$

Це рівняння називають *рівнянням Ейнштейна-Смолуховського*.

Дослідження броунівського руху і дифузії в колоїдних системах не тільки пояснило природу дисперсних систем і спільність

молекулярно-кінетичних властивостей цих систем і систем молекулярної дисперсності, але й стало доказом правильності молекулярно-кінетичної теорії взагалі.

Теорія броунівського руху набула велике значення в фізичній хімії, фізиці та філософії. Дослідження броунівського руху привело до створення теорії флуктуації і сприяло розвитку статистичної фізики.

3.3. Осмотичний тиск

Осмотичний тиск спричиняється поштовхами молекул на стінки посуду, кількість яких залежить від концентрації розчинника. Якщо в посуді є напівпроникна мембрана, яка розділяє розчинник на дві половини, і в одну з них додати розчинної речовини, в останню будуть переходити молекули розчинника. Внаслідок цього у половині посуду з розчином рівень рідини буде вищий. Для того, щоб рівні рідин в обох половинах були однакові, до поверхні розчину треба прикласти тиск. Це і є *осмотичний тиск*, а *явище переходу молекул розчинника через напівпроникну мембрану називається осмосом*.

Осмотичний тиск π – це надлишковий тиск над розчином, який треба прикласти до його поверхні, щоб припинити перенесення розчинника через напівпроникну мембрану. Це поняття стосується як істинних розчинів, так і колоїдних.

Осмотичний тиск для розведеного розчину лізолів можна знайти за рівнянням:

$$\pi = \frac{m_{\text{заг}}/m}{VN_A} RT = \nu \frac{RT}{N_A} = \nu kT, \quad (3.11)$$

де $m_{\text{заг}}$ – маса розчиненої речовини; m – маса частинки; ν – об'єм системи; ν – часткова (чисельна) концентрація.

Це рівняння аналогічно відомому рівнянню Вант-Гоффа для осмотичного тиску істинних розчинів

$$\pi = \frac{m_{\text{заг}}/M}{V} RT = CRT, \quad (3.12)$$

де M – маса 1 молю розчиненої речовини; C – молярна концентрація.

Осмотичний тиск ліозолів у порівнянні з істинними розчинами дуже малий і не є сталою величиною в часі. Пояснимо, чому ліозолі мають низький осмотичний тиск.

Порівняємо осмотичний тиск двох колоїдних розчинів різної концентрації:

$$\pi_1 = \nu_1(RT/N_A) \quad \text{і} \quad \pi_2 = \nu_2(RT/N_A) \quad (3.13)$$

Їх співвідношення:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2} \quad \text{або} \quad \frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{C_1}{C_2} \quad (3.14)$$

Тобто осмотичний тиск пропорційний частковій, ваговій та об'ємній концентрації золю і не залежить від природи і розміру частинки. Рівняння (3.14) пояснює малий осмотичний тиск будь-якої колоїдної системи, так як завдяки великій масі колоїдних частинок при одній і тій же ваговій концентрації часткова концентрація колоїдної системи завжди значно менша, ніж істинного розчину. Якщо порівняти осмотичні тиски двох колоїдних розчинів (один з них з відомою концентрацією), то можна визначити концентрацію іншого розчину. Вимірювання осмотичних тисків дає змогу визначати концентрацію колоїдних розчинів, а на цій основі й молекулярну масу.

Друга особливість осмотичного тиску ліозолів – його непостійність – пояснюється явищем агрегації, яке є характерним для колоїдних систем. Для двох колоїдних систем з дисперсною фазою однієї й тієї ж природи і з однаковою концентрацією C , які відрізняються розміром частинки, враховуючи, що $C = \nu m$, можна записати:

$$\pi_1 = \frac{C}{m_1} kT \quad \text{і} \quad \pi_2 = \frac{C}{m_2} kT \quad (3.15)$$

Їх співвідношення:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{C / \left(\frac{4}{3} \pi r_1^3 \rho \right)}{C / \left(\frac{4}{3} \pi r_2^3 \rho \right)} = \frac{r_2^3}{r_1^3}, \quad (3.16)$$

де r_1 і r_2 – радіуси частинок першої та другої системи; ρ – густина дисперсної фази.

Навіть невелика зміна радіуса частинки викликає значну зміну осмотичного тиску. Ясно, що при такій залежності зі збільшенням середнього радіуса частинок системи в результаті їх злипання і утворення агрегатів осмотичний тиск зменшується і навпаки. Мала величина і непостійність осмотичного тиску ліозолів обмежують можливості використання осмометрії, а також ебуліоскопії і кріоскопії для визначення часткової концентрації або розміру колоїдних частинок.

3.4. Седиментація та седиментаційна стійкість

Седиментація (від лат. sedimentum – осад) – це процес осідання частинок дисперсної фази в рідкому або газоподібному середовищі під дією сили тяжіння. Спливання частинок (наприклад, крапель в емульсіях) носить назву оборотної седиментації.

Здатність дисперсної системи зберігати рівномірне розподілення частинок в усьому об'ємі називають седиментаційною або кінетичною стійкістю системи.

Молекулярні системи седиментаційно стійкі, а грубодисперсні – нестійкі. Колоїдні розчини (ультрамікрогетерогенні системи) займають проміжне положення. Про седиментаційну стійкість або нестійкість може йти мова тільки у випадку вільнодисперсних систем.

За законом Стокса швидкість седиментації частинки описується рівнянням:

$$u = \frac{2r^2}{9\eta}(\rho - \rho_0)g, \quad (3.17)$$

де u – швидкість руху частинки; g – прискорення вільного падіння; r – радіус частинки; ρ і ρ_0 – густина дисперсної фази і дисперсійного середовища відповідно.

За таким законом осідають частинки в суспензіях, аерозолях, емульсіях.

За рівнянням (3.18) можна знайти радіус частинки, якщо експериментально визначити швидкість осідання і знати величини η , ρ і ρ_0 :

$$r = \sqrt{\frac{9\eta u}{2(\rho - \rho_0)g}} \quad (3.18)$$

Рівняння (3.17) є справедливим для водних суспензій з розміром частинок від 0,1 до 100 мкм, так як для цих частинок час зростання швидкості осідання до постійного значення настільки малий, що не впливає на результати седиментаційного аналізу. Наприклад, час досягнення постійної швидкості осідання частинок кварцу радіусом 50 мкм в воді складає $3,4 \cdot 10^{-3}$ с, а для частинок радіусом 1 мкм він дорівнює $1,7 \cdot 10^{-6}$ с.

До частинок радіусом більше 100 мкм, які в звичайних умовах осідають прискорено, і до частинок радіусом менше 0,1 мкм (такий розмір частинок у кінетичностійких системах), рівняння (3.17) не може бути застосовано.

Здатність до седиментації виражають через *константу седиментації* S_{sed} , яка пов'язана зі швидкістю седиментації співвідношенням:

$$S_{sed} = \frac{m_{відн}}{B} = \frac{V(\rho - \rho_0)}{B} = \frac{u}{g} \quad (3.19)$$

Для сферичних частинок:

$$S_{sed} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)}{6\pi\eta r} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)}{9\eta} \quad (3.20)$$

Згідно з цим рівнянням константа седиментації залежить як від розміру частинок, так і від природи фаз. За одиницю виміру константи седиментації прийнято Сведберг ($1\text{Сб} = 10^{-13}\text{с}$). Для аерозолів, суспензій та емульсій у малов'язких середовищах константа седиментації завелика, тому для таких систем її вимірюють в мегасведбергах ($1\text{МСб} = 10^6\text{Сб}$), гігасведбергах ($1\text{ГСб} = 10^9\text{Сб}$) або в секундах.

Внаслідок осідання частинок у розчині виникає два потоки: *седиментаційний*, який зумовлений безпосередньо осіданням частинок дисперсної фази, та *дифузійний*, що направлений протилежно першому. Останній викликаний градієнтом концентрації колоїдного розчину, який виникає внаслідок седиментації. В умовах рівноваги ці потоки урівноважуються. Це так звана *седиментаційно-дифузійна рівновага*, що характеризується певним рівноважним розподілом частинок за висотою. Цей розподіл описується рівнянням Лапласа-Перрена:

$$\ln \frac{v_0}{v_h} = \frac{mg(h - h_0)}{RT} \quad (3.21)$$

де v_0 і v_h – часткова концентрація частинок дисперсної фази на дні посуду при h_0 і на висоті h .

Седиментаційна стійкість визначається головним чином, розмірами частинок:

1. Ліофобні золі (10^{-9} - 10^{-7} м) – седиментаційно стійкі, характерна дифузія, що забезпечує рівномірний розподіл частинок по об'єму системи;
2. **Мікрогетерогенні** системи (10^{-7} - 10^{-5} м) – встановлюється седиментаційно-дифузійна рівновага, характерний гіпсометричний розподіл частинок по об'єму системи;
3. Грубодисперсні системи (10^{-7} - 10^{-5} м) – седиментаційно нестійкі системи, відбувається швидка седиментація.

Розрізняють кінетичну седиментаційну стійкість (КСС) та термодинамічну седиментаційну стійкість (ТСС). Для ТСС характерна термодинамічна рівновага, якої не може бути при КСС. Мірою кінетичної седиментаційної стійкості є величина, обернена до константи седиментації:

$$КСС = \frac{1}{S_{\text{сед}}} = \frac{V}{m_{\text{відн}}} = \frac{9\eta}{2r^2(\rho - \rho_0)} \quad (3.22)$$

Ця стійкість забезпечується гідродинамічними чинниками: в'язкістю та густиною середовища, густиною та розміром частинок. Одиницею виміру КСС є зворотні Сведберги: звор. Сведберг = 10^{13} с⁻¹.

Термодинамічна седиментаційна стійкість зумовлена статистичними законами дифузії та безпосередньо зв'язана з дифузійно-седиментаційною рівновагою. Мірою ТСС є гіпсометрична висота. Це висота h_e , на якій концентрація дисперсної фази змінюється в e разів:

$$h_e = \frac{kT}{m_{\text{відн}} g} = \frac{k T}{v(\rho - \rho_0)g} \quad (3.23)$$

3.4.1. Седиментаційний аналіз

Одним з найбільш розповсюджених методів є метод аналізу дисперсних систем, основою якого є вимірювання швидкості осадження частинок в рідкому середовищі. За знайденою швидкістю осадження за допомогою відповідних рівнянь розраховують розміри частинок. Метод дозволяє визначити розподіл частинок за розмірами і відповідно розрахувати їх питому поверхню. Седиментаційний метод аналізу дисперсності в гравітаційному полі можна використовувати для мікрогетерогенних та деяких грубодисперсних систем. Він дозволяє визначати дисперсність в інтервалі від 10^4 м⁻¹ до 10^7 м⁻¹, якій відповідають суспензії, емульсії, порошки – дисперсні системи, найбільш розповсюджені в різних галузях промисловості. В реальних системах частинки неоднакові за розмірами, і в задачу седиментаційного аналізу входить визначення розподілу частинок за розмірами, тобто відносного вмісту різних фракцій у полідисперсній системі. *Фракцією називають сукупність частинок, розміри яких знаходяться у визначених інтервалах*, наприклад, фракція (1 – 5) мкм, фракція (6 – 10) мкм і т. д. Кожну фракцію можна розглядати як окрему монодисперсну систему.

Седиментаційний аналіз дисперсності полягає в отриманні *кривої седиментації*, тобто залежності маси осаду дисперсної фази m (яка осіла до даного часу) від часу осадження τ . Для монодисперсної системи вона лінійна і маса частинок, які осіли, описується рівнянням:

$$m = \frac{Q}{H} u \tau \quad (3.24)$$

де Q – загальна маса дисперсної фази; H – вихідна висота стовпа суспензії; u – швидкість осідання частинок; τ – час осідання.

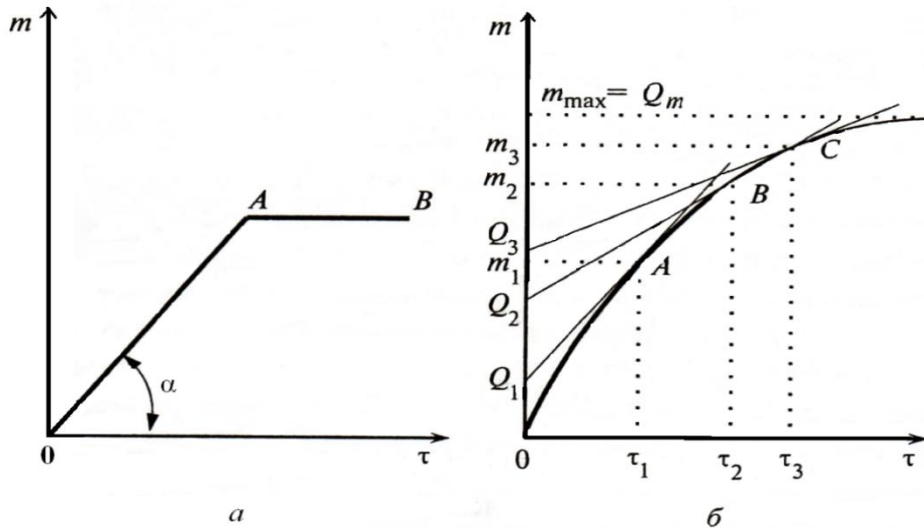


Рис. 3.2. Криві седиментації монодисперсної (а) і полідисперсної (б) систем

Радіус частинки визначається:

$$r = \sqrt{\frac{9H\eta m}{2Qg(\rho - \rho_0)\tau}} = \sqrt{\frac{KHm}{\tau Q}}, \quad (3.25)$$

де $K = 9\eta/(2g(\rho - \rho_0))$ – стала, що залежить від властивостей частинок і дисперсійного середовища.

Таким чином, експериментально визначивши залежність маси осаду від часу осідання, можна розраховувати розмір частинок та їх питому поверхню:

$$S_{num} = 3/(r\rho) \quad (3.26)$$

У полідисперсній системі осідання частинок з різними радіусами відбувається одночасно, але з різною швидкістю. Припускаючи незалежність осідання частинок, можна уявити криву седиментації як результат накладання нескінченної кількості кривих седиментації монодисперсних систем.

Загальна кількість осаду, що осів до моменту часу τ , визначається відповідно до рівняння Одена:

$$m_i = Q_i + \tau_i \left(\frac{dm}{d\tau} \right), \quad (3.27)$$

де Q_i – маса частинок у фракціях, що повністю осіли до моменту часу τ_i ; $\left(\frac{dm}{d\tau} \right)$ – похідна у точці, що відповідає моменту часу τ_i .

Як правило, визначають відносну масу осілого порошку у відсотках від загального вмісту дисперсної фази в системі. Для цього за графіком (рис. 3.2, б) знаходять $m_{max} = Q_m$, а величини q_1, q_2, q_3, \dots , (що розраховані як $q_i = \left(\frac{Q_i}{Q_m} \right) \cdot 100 \%$) є вміст (у відсотках) фракцій з радіусами $r \geq r_i$.

Таким чином, можна побудувати *інтегральну криву розподілу* частинок за розмірами – залежність величини q_i від r_i (рис. 3.3, а), за допомогою якої можна визначити вміст фракцій, наприклад, для фракції, що містить частинки з розмірами від r_1 до r_2 , він дорівнює $\Delta q_1 = q_2 - q_1$.

Більш наочне уявлення про розподіл частинок у системі за розмірами дає *диференціальна крива розподілу*, яка являє собою залежність $F = | \Delta q / \Delta r |$ (гранично: $F = | dq / dr |$) від радіуса частинок (рис. 3.3, б).

Для побудови графіка функції $F(r)$ можна використати інтегральну криву $q(r)$, за допомогою якої визначають прирости Δq для серії фракцій Δr . Отримане значення $F(r)$ відносять до середнього для даної фракції радіуса. Диференціальну криву можна побудувати і безпосередньо з кривої седиментації, визначаючи ΔQ як відношення різниці відрізків, що відсікаються сусідніми дотичними на осі ординат до Q_{max} , наприклад: $\Delta q = \left[\frac{Q_2 - Q_1}{Q_m} \right] \cdot 100 \%$.

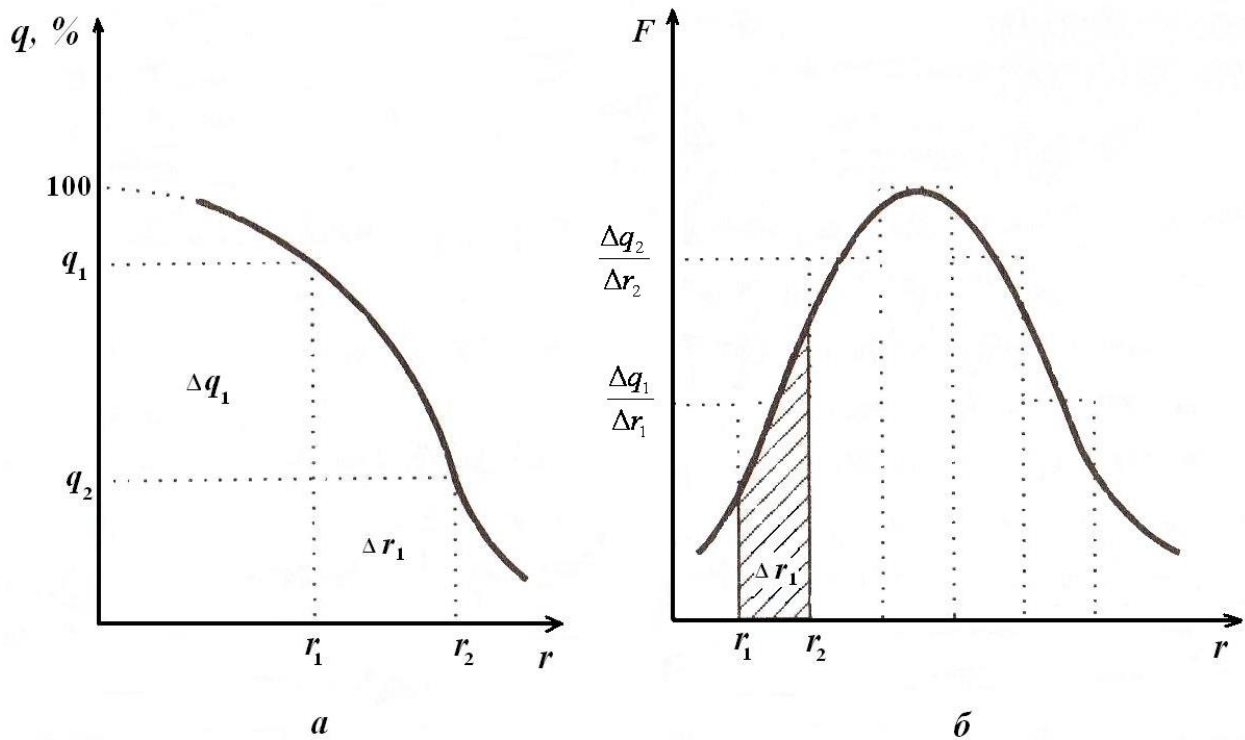


Рис. 3.3. Інтегральна (а) і диференціальна (б) криві розподілу частинок за радіусами

Для знаходження $\Delta r_1 = r_2 - r_1$ необхідно визначити радіуси частинок, що осіли до моментів τ_1 і τ_2 . Площа під кривою (рис. 3.3, б) дорівнює масі всіх частинок системи (100 %). Очевидно, що вміст фракції частинок з розмірами від r_1 до r_2 (у відсотках від загальної маси дисперсної фази) характеризується площею заштрихованої фігури під кривою.

Для проведення седиментометричного аналізу використовують різні прилади – *седиментометри*.

Седиментаційний аналіз дисперсних систем, що виконується шляхом вивчення кінетики осідання дисперсних частинок у дисперсійному середовищі, дає змогу проводити аналіз розподілу частинок тільки в певному обмеженому діапазоні їх розмірів, займає багато часу і є не досить точним і вірогідним. Зараз розроблено спеціальні автоматичні прилади, наприклад, «Masterseizer», за допомогою яких за кілька секунд можна отримати диференціальну та інтегральну криві розподілу та основні параметри розподілу (рис. 3.4).

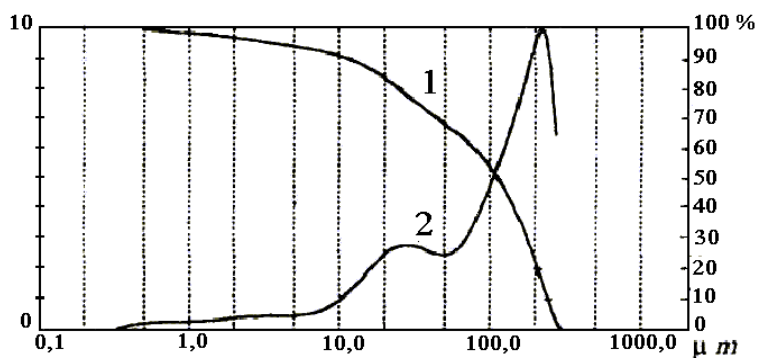


Рис. 3.4. Інтегральна (1) та диференціальна (2) криві розподілу частинок за розмірами

Умови, які обмежують використання седиментаційного аналізу:

1) рівняння (3.25) придатне тільки для визначення розмірів частинок, що мають сферичну форму; для частинок, що відрізняються за формою від сферичних, можна визначити тільки *ефективний, або еквівалентний радіус*;

2) достовірні результати можна отримати в тому разі, якщо частинки не сольватовані;

3) седиментаційний аналіз можна використовувати, коли частинки осідають окремо одна від одної (коли концентрація розчину не занадто велика) і коли вони не утворюють агрегатів.

При дисперсійному аналізі високодисперсних систем або систем з малою різницею густини дисперсної фази і дисперсійного середовища седиментацію проводять у відцентровому полі (Думанський, 1912 р.) з використанням центрифуг. Сведберг розробив ультрацентрифугу з частотою обертання кілька десятків тисяч обертів у хвилину. Ультрацентрифугі є незамінним засобом вивчення колоїдних систем: визначення розмірів, форми, асоціації і полідисперсності частинок, – а також найважливішим засобом для препаративного розділення і вилучення фракцій з різними властивостями, в тому числі вірусів, білків, нуклеїнових кислот.

Контрольні питання до Розділу 3

1. Які молекулярно-кінетичні властивості характерні для колоїдних частинок?
2. Чим зумовлений броунівський рух частинок дисперсної фази в дисперсній системі?
3. Які висновки можна зробити з теорії броунівського руху, що узагальнює властивості істинних розчинів та золів.
4. Як визначають розміри частинок в умовах дифузійно-седиментаційної рівноваги?
5. Які системи називають монодисперсними і полідисперсними? Що є характеристикою полідисперсності системи?
6. Яке призначення інтегральних та диференціальних кривих розподілу частинок за розмірами? Як змінюється вигляд кривих розподілу при наближенні полідисперсної системи до монодисперсної?
7. Напишіть рівняння Ейнштейна, Ейнштейна-Смолуховського.
8. Що таке седиментація і зворотна седиментація?
9. Що таке константа седиментації і що вона характеризує? Запишіть вираз для розрахунку константи седиментації.
10. Що таке дифузійно-седиментаційна рівновага?
11. Чим характеризується кінетична і термодинамічна седиментаційна стійкість системи?
12. Що таке дисперсійний аналіз? Які методи дисперсійного аналізу вам відомі?
13. Яке призначення інтегральних і диференціальних кривих розподілу частинок за розмірами?
14. Для яких систем застосовується седиментаційний аналіз у відцентровому полі?
15. Для частинок якого розміру можна застосовувати седиментаційний аналіз?
16. Які значення осмотичного тиску характерні для лізолів?
17. Як визначити розміри частинок дисперсної фази за осмотичним тиском?

Розділ 4. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

4.1. Розсіяння світла дисперсними системами

Оптичні властивості золів визначаються властивостями колоїдних частинок, тому, вивчаючи оптичні властивості системи, можна встановити розмір, форму і будову частинок, не видимих у звичайний мікроскоп.

При падінні променю світла на дисперсну систему можуть спостерігатися такі явища: проходження світла через систему; заломлення світла частинками дисперсної фази; віддзеркалювання світла частинками дисперсної фази; розсіяння світла; абсорбція (поглинання) світла дисперсною фазою. Для колоїдних систем (ультрамікрогетерогенних) найбільш характерним є розсіяння (дифракція) і абсорбція світла.

У 1857 р. Фарадей спостерігав явище розсіяння світла, в 1868 р. Тіндаль детально вивчив це явище. Він виявив, що при освітленні колоїдних розчинів збоку на темному фоні добре видно переливчасте світіння, що називається *опалесценцією*. Це явище не спостерігається в істинних розчинах, і воно обумовлене розсіянням світла внаслідок його дифракції в мікронеоднорідній дисперсній системі.

Друге оптичне явище, характерне для колоїдних систем – *ефект Тіндаля (конус Тіндаля)*: якщо світло від сильного джерела сфокусувати за допомогою конденсорної лінзи і направити на плоску кювету з колоїдним розчином, то при спостереженні збоку видна світлова смуга у вигляді конуса.

Для сферичних оптично ізотропних частинок з радіусом, пов'язаним з довжиною хвилі співвідношенням ($r < 0,1\lambda$), що не проводять електричного струму і не поглинають світла, Релей розробив теорію розсіяння монохроматичного світла і дав рівняння:

$$I_p = I_0 \cdot \frac{24\pi^3 \nu \cdot V^2}{\lambda^4 x^2} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \cdot \sin^2 \alpha, \quad (4.1)$$

де I_0 – інтенсивність падаючого світла; I_p – інтенсивність світла, розсіяного одиницею об'єму системи; ν – часткова концентрація (число частинок в одиниці об'єму); V – об'єм частинки; λ – довжина

світлової хвилі; n_1 і n_2 – показники заломлення дисперсної фази і дисперсійного середовища, відповідно; x – відстань від місця розсіяння до ока спостерігача; α – кут між напрямком променя і оком спостерігача.

Якщо $\alpha = 90^\circ$, тобто $\sin^2\alpha = 1$, то рівняння Релея має вигляд:

$$I_p = I_0 \cdot \frac{24\pi^3 \nu \cdot V^2}{\lambda^4 x^2} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \quad (4.2)$$

Аналіз цього рівняння дозволяє зробити наступні висновки:

1) Інтенсивність розсіяного світла залежить від співвідношення між показниками заломлення дисперсної фази n_1 і дисперсійного середовища n_2 . Чим більша відмінність n_1 від n_2 тим більша мутність і сильніше розсіяння світла, і навпаки.

2) Інтенсивність розсіяного світла пропорційна об'єму частинки $I_p \sim V^2$, а $V \sim r^3$. Визначивши об'єм, можна визначити радіус r . На цьому заснований такий оптичний метод дослідження як *нефелометрія*.

3) Інтенсивність розсіяного світла пропорційна частковій концентрації $I_p \sim \nu$. Це дозволяє при $r = \text{const}$ використовувати нефелометрію для визначення концентрації колоїдних розчинів.

4) Інтенсивність розсіяного світла обернено пропорційна довжині хвилі в четвертому ступені $I_p \sim \frac{1}{\lambda^4}$. Тобто, чим довжина хвилі більша, тим вони менше розсіюються, і навпаки.

Оптичні методи дослідження охоплюють область дисперсності, яка знаходиться поза видимістю звичайного мікроскопа (менше 0,2 мкм).

Основні оптичні методи дослідження: *ультрамікроскопія*, *турбідиметрія*, *нефелометрія*.

Ультрамікроскопія

Ультрамікроскопія відрізняється від звичайної мікроскопії тим, що об'єкт (дисперсна система) освітлюється збоку потужним пучком світла. Спостерігають розсіяне світло частинками, зваженими в середовищі з іншим показником заломлення. Частинки золів видно у вигляді системи світлових точок або системи дифракційних кілець.

Ультрамiкроскоп дозволяє порахувати число частинок, вивчати i спостерiгати за їх рухом i визначати розмiр частинок дiаметром до 2-3 нм. Найбiльш простий – щiлинний ультрамiкроскоп був сконструйований Зiдентопфом i Зiгмондi.

Визначивши за допомогою ультрамiкроскопа число частинок у зразку, знаючи загальну масу частинок, розраховують їх розмiр, припустивши сферичну $r = \sqrt[3]{\frac{3m}{4\pi\rho n}}$, або кубiчну формулу $l = \sqrt[3]{\frac{m}{\rho n}}$.

Турбiдиметрiя

Турбiдиметричний метод дослiдження заснований на вимiрюванні iнтенсивностi свiтла, яке пройшло через дисперсну систему. Для систем, в яких зменшення iнтенсивностi свiтла вiдбувається тiльки за рахунок розсiяння свiтла (так званi «бiлi золi»), вiрно рiвняння:

$$I_n = I_0 e^{-\tau l} \quad (4.3)$$

де I_n – iнтенсивнiсть свiтла, що пройшло через дисперсну систему; I_0 – iнтенсивнiсть свiтла, що падає; τ – мутнiсть або каламутнiсть; l – товщина шару дисперсної системи.

Якщо золi ще й поглинають свiтло, то до мутностi необхідно додати коефiцiєнт поглинання.

Мутнiсть вимiрюється в одиницях довжини в мiнус першому ступенi $\tau = \left[\frac{1}{l}\right] = [M^{-1}]$. Її можна розглядати як величину, обернену вiдстанi, на якiй iнтенсивнiсть свiтла, що пройшло крiзь дисперсну систему, зменшується в e разiв.

Вiд'ємний логарифм вiдношення iнтенсивностi свiтла, що пройшло, до iнтенсивностi свiтла, що падає, називається оптичною густиною речовини:

$$A = -\lg \frac{I_n}{I_0} \quad (4.4)$$

Без урахування коефіцієнта 2,3 мутність виражається відношенням інтенсивності розсіяного і падаючого світла до одиниці довжини зразка:

$$\tau = \frac{I_p}{I_0 l} \quad (4.5)$$

Це відношення у відповідності з рівнянням Релея дорівнює:

$$\tau = \frac{\kappa' \nu^2}{\lambda^4} = \frac{\kappa' C \nu}{\lambda^4}, \quad (4.6)$$

де κ' – константа, що містить постійні параметри в рівнянні Релея; C – об'ємна концентрація золю.

Якщо частинки мають сферичну форму, то:

$$\tau = \frac{\kappa' C 4\pi r^3}{3\lambda^4} \quad \text{та} \quad r = \left(\frac{3\tau\lambda^4}{4\kappa' C \pi} \right)^{1/3} \quad (4.7)$$

Для оптичної густини:

$$A = \frac{\kappa' \nu^2 \nu l}{\lambda^4} = \frac{\kappa' C \nu l}{\lambda^4} \quad (4.8)$$

При постійній довжині хвилі падаючого світла λ і товщині шару дисперсної системи l :

$$A = \kappa'' \nu^2 = \kappa'' C \nu \quad (4.9)$$

де κ'' – константа, яка не залежить від об'ємної концентрації золю C та об'єму частинки ν .

При постійному об'ємі частинок ($\nu = const$) для двох порівнюваних золів:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2}, \quad (4.10)$$

а при постійній об'ємній концентрації ($C = const$):

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{r_1^3}{r_2^3} \quad (4.11)$$

Для турбідиметричних вимірів використовують фотоелектроколориметри, наприклад, ФЕК-56М, призначені для визначення оптичної густини кольорових молекулярних розчинів. В

основу дії більшості фотоелектроколориметрів покладено принцип зрівнювання двох порівнюваних світлових потоків, що проходять через кювети з досліджуваним і стандартним золями за допомогою змінної щілинної діафрагми.

Нефелометрія

Нефелометричний метод дослідження заснований на вимірюванні інтенсивності світла, розсіяного дисперсною системою. Висока чутливість і точність цього методу дозволяє визначати концентрацію, розмір і форму частинок золю, вивчати міжчастинкові взаємодії та інші властивості дисперсних систем.

В основі нефелометрії лежить рівняння Релея. Якщо необхідно визначити тільки розмір частинок та їх концентрацію, рівняння Релея можна записати у вигляді:

$$I_p = I_0 \kappa \nu^2 = I_0 \kappa C \nu, \quad (4.12)$$

де κ – константа, яка об'єднує всі параметри, окрім концентрації і об'єму частинок (C, ν).

Для двох золів при постійному об'ємі частинок ($\nu = const$):

$$\frac{I_{p1}}{I_{p2}} = \frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{C_1}{C_2}, \quad (4.13)$$

а при однаковій об'ємній концентрації ($C = const$):

$$\frac{I_{p1}}{I_{p2}} = \frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{d_1^3}{d_2^3} \quad (4.14)$$

Таким чином, маючи стандартний золь, легко визначити розмір частинок і концентрацію досліджуваного золю.

Для нефелометричних вимірів використовують нефелометри (візуальні або фотоелектричні типу ФЕКН-57). Принципова схема нефелометрії наведена на рис. 4.1.

Будова нефелометра аналогічна фотоелектроколориметру. Відмінність в тому, що в нефелометрі промінь світла направляється на колоїдну систему збоку, а перпендикулярно до нього на певній відстані розташовується приймач розсіяного світла. У візуальному

нефелометрі розсіяне світло потрапляє в окуляр, поле зору в якому розділено на дві половини. Для визначення концентрації речовини в досліджуваному колоїдному розчині в одну з кювет нефелометра наливають стандартний розчин, а в іншу – досліджуваний розчин. Регулюючи висоту освітленої частини розчинів, домагаються однакової освітленості обох половинок окуляра, підіймаючи і опускаючи екрани біля кювет.

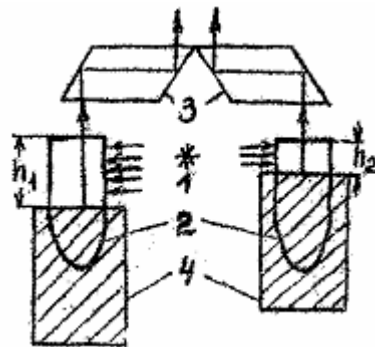


Рис. 4.1. Принципова схема нефелометра:

1 – джерело світла; 2 – кювети із золям; 3 – призми; 4 – екрани

4.2. Поглинання світла і забарвлення золів

Абсорбція або поглинання світла в об'ємі системи є характерним як для істинних, так і для колоїдних розчинів. Часто колоїдні системи мають певне забарвлення, що вказує на поглинання ними світла у відповідній області спектра. Золь виявиться забарвленим у колір, додатковий поглиненому. Золі по-різному забарвлені, якщо за ними спостерігати у відбитому світлі або світлі, що проходить (*дихроїзм*).

У світлі, що проходить, золі здаються гомогенними і дуже схожими на істинні розчини. Тому поглинання світла в них підпорядковується закону Бугера-Ламберта-Бера, одержаному для гомогенних систем:

$$I_n = I_0 e^{-klc} \quad (4.15)$$

де I_n – інтенсивність світла, що пройшло через золь; K – коефіцієнт поглинання, який враховує також розсіяння світла (мутність); l – товщина шару золю, що поглинає світло; c – концентрація золю.

Золі підкоряються закону Бугера-Ламберта-Бера за умови, що дисперсність частинок постійна, а концентрація досить мала.

Залежно від способу одержання золю, він може бути пофарбований у різні кольори, тобто дисперсні системи з частинками різних розмірів мають різне забарвлення (*явище поліхромії*).

Контрольні питання до Розділу 4

1. Які оптичні явища спостерігаються при проходженні променю світла через дисперсну систему? Які методи дослідження дисперсних систем засновані на цих явищах?
2. Чим відрізняються методи нефелометрії та турбідиметрії? Які рівняння використовують для визначення характеристик розсіювання світла?
3. Чим зумовлене світлорозсіювання в дисперсних системах та істинних розчинах? Якими параметрами кількісно характеризують розсіювання світла в системі?
4. Які оптичні методи використовують для визначення розмірів частинок дисперсних систем?
5. Який зв'язок існує між оптичною густиною та мутністю “білих” золів?
6. За яких умов застосовне рівняння Релея для опису оптичних властивостей золів?
7. Як за методом нефелометрії визначають розміри частинок дисперсної системи?
8. У чому полягають особливості методу ультрамікроскопії? Для дослідження яких дисперсних систем може бути цей метод застосований?
9. Які переваги та недоліки електронної мікроскопії, яку використовують для визначення розмірів частинок дисперсних систем?
10. Як відрізнити колоїдний розчин від істинного (молекулярного або іонного)?
11. Що таке ефект Тіндаля?

Розділ 5. ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

5.1. Поняття про електрокінетичні явища

Електрокінетичні явища (рис. 5.1) – ефекти, пов'язані з відносним переміщенням двох фаз під дією електричного поля або з виникненням різниці потенціалів при переміщенні цих фаз одна відносно одної. *Електроосмосом* називається явище переміщення дисперсійного середовища відносно нерухомої дисперсної фази під дією зовнішнього електричного поля. *Електрофорезом* називається рух частинок дисперсної фази відносно нерухомого дисперсійного середовища під дією зовнішнього електричного поля. Явище, зворотне електроосмосу, – *струм та потенціал течії*, тобто виникнення електричного струму і різниці потенціалів при течії рідини через пористу діафрагму. Явище, зворотне електрофорезу, – *струм і потенціал седиментації (ефект Дорна)*, тобто виникнення електричного струму і різниці потенціалів при осадженні частинок у полі сили тяжіння.

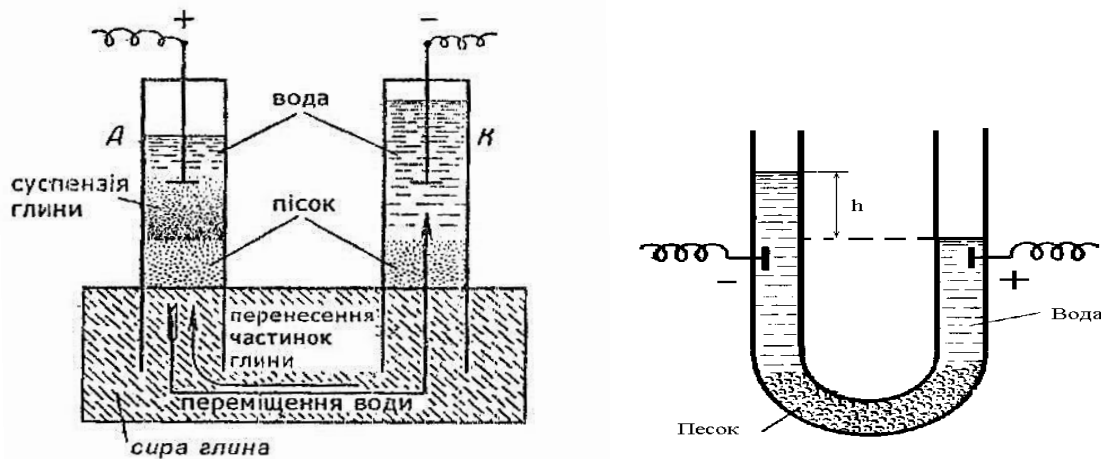


Рис. 5.1. Схематичне зображення електроосмосу та електрофорезу

Виникнення електрокінетичних явищ пов'язано з просторовим розділенням зарядів поблизу поверхні поділу фаз, внаслідок чого заряд твердої фази і рідини має протилежні знаки. З сучасної точки зору заряд на колоїдних частинках ліозолів зумовлений наявністю на їх поверхні подвійного електричного шару (ПЕШ). Можливі різні

механізми виникнення ПЕШ: перехід іонів або електронів з однієї фази в іншу (*поверхнева іонізація*); *адсорбція* іонів, що входять до складу речовини твердої фази або *вибіркова адсорбція* в міжфазному шарі іонів електролітів, що не входять до складу речовин, утворюючих фази; *орієнтування* полярних молекул сполучених фаз в результаті їх взаємодії.

5.2. Будова подвійного електричного шару

ПЕШ складається з іонів одного знаку, відносно міцно пов'язаних з твердою дисперсною фазою (*потенціалвизначаючі іони*), і еквівалентної кількості протилежно заряджених іонів, що знаходяться в дисперсійному середовищі поблизу міжфазної поверхні (*протиіони*). Крім того є й іони з зарядами того ж знаку, що і заряд поверхні. Це так звані *коіони*. Потенціалвизначаючими є іони, які здатні входити до складу кристалічної решітки. ПЕШ – єдина система, в цілому електронейтральна.

Уявлення про будову ПЕШ, що існували в різний час (*теорії Гельмгольца-Перрена, Гуї-Чепмена*), відрізняються, в основному, поясненням розташування протиіонів біля міжфазної поверхні. Відповідно до сучасної *теорії Штерна*, деяке число протиіонів знаходиться в безпосередній близькості до міжфазної поверхні і досить міцно пов'язано з потенціалвизначаючими іонами. У результаті дії електростатичних і адсорбційних сил, утворюється *адсорбційний шар (шар Гельмгольца або шар Штерна)*. Решта протиіонів, завдяки тепловому руху і взаємному відштовхуванню, утворюють *дифузний шар (шар Гуї)* (рис. 5.2).

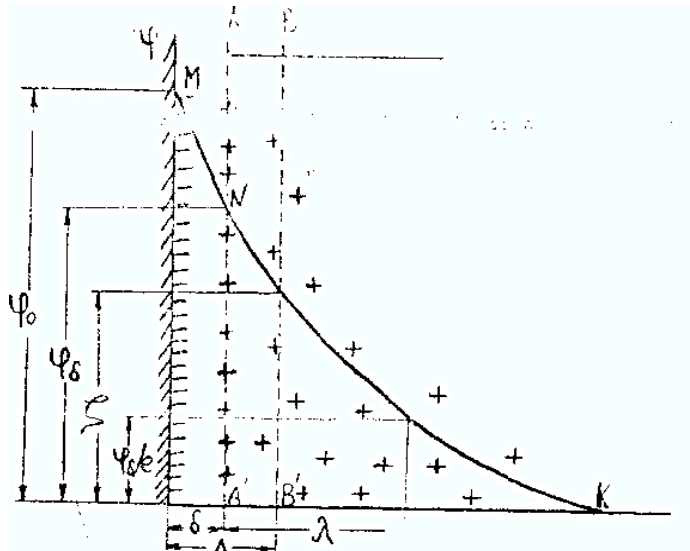


Рис. 5.2. Будова ПЕШ за Штерном і падіння в ньому ζ -потенціалу

У межі ПЕШ діє електричне поле, інтенсивність якого характеризується значенням потенціалу. Потенціал поверхні твердої фази називається *поверхневим* або *термодинамічним потенціалом* (ψ_0). Він характеризує стрибок потенціалу на межі поділу фаз. Потенціал площини найбільшого наближення називається *потенціалом Штерна* або *адсорбційним потенціалом* (ψ_δ). Зсув фаз у дисперсній системі відносно одна одної при дії зовнішніх сил (наприклад, електричне поле) відбувається по поверхні ковзання, яка розташована в дифузійній частині ПЕШ на деякій відстані Δ від поверхні. *Потенціал на межі, що відповідає поверхні ковзання відносно об'ємної фази*, називається *електрокінетичним* або *ζ - («дзета») потенціалом*. Величина *ζ -потенціалу* є рівень екіпотенційної поверхні, що проходить по цій поверхні незалежно від руху фаз. Вона може бути визначена дослідним шляхом при переміщенні фаз. Величина *ζ -потенціалу* залежить від товщини дифузного шару (вплив індиферентних і неіндиферентних електролітів), концентрації розчину, рН і діелектричної проникності дисперсійного середовища та температури.

Оскільки *ζ -потенціал* проявляється в електрокінетичних явищах, то для визначення його величини можна використовувати будь-яке з них. Однак електрофорез має найбільш широке практичне

застосування. Спостерігаючи електрофоретичний рух частинок, можна визначити знак і величину ζ -потенціалу.

Техніка проведення електрофоретичних вимірів може бути різною: у вигляді макроелектрофорезу (метод рухомої межі) або мікоелектрофорезу, коли ведеться спостереження за окремими частинками дисперсної фази за допомогою мікроскопа.

Для розрахунку значення ζ -потенціалу за даними електрофорезу або електроосмосу використовується рівняння Гельмгольца-Смолуховського:

$$U = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H \cdot \zeta / \eta \quad \text{або} \quad \zeta = \eta \cdot U_0 / (\varepsilon \cdot \varepsilon_0), \quad (5.1)$$

де η – в'язкість дисперсійного середовища, Па·с; ζ – електрокінетичний потенціал; U – швидкість руху частинок; U_0 – електрофоретична рухливість частинок дисперсної фази (відношення швидкості руху U до напруженості електричного поля H м²/(с·В)); ε – відносна діелектрична проникність дисперсійного середовища; ε_0 – електрична стала, $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Електрофоретична рухливість частинок (шлях, пройдений частинками за 1 с при градієнті потенціалу 1 В/м) є характеристикою колоїдних системи і не залежить від напруженості прикладеного електричного поля:

$$U_{ef} = \frac{S}{\tau \cdot H}, \quad (5.2)$$

де S – шлях, що пройшла частинка за час τ .

Градієнт потенціалу визначають за формулою:

$$H = \frac{V}{l}, \quad (5.3)$$

де V – напруга, В; l – відстань між електродами, м.

Існує й інше рівняння, яке встановлює зв'язок між величиною електрокінетичного потенціалу та швидкістю електрофорезу:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{\varepsilon} \cdot \frac{S}{tH} \cdot 300^2, \quad (5.4)$$

де 300^2 – перевідний множник; t – час перебігання електрофорезу, с;
 S – шлях, що пройшли частинки за час t , см; $H = V/l$ – градієнт потенціалу, В/см, V – прикладена різниця потенціалів, В;
 l – відстань між електродами, см.

Швидкість руху можна виміряти, спостерігаючи, наприклад, за переміщенням межі забарвленого золю. Зазвичай ζ -потенціал виражають у В або мВ і його значення $|\zeta| \leq 100$ мВ. Експериментальні значення електрофоретичної рухливості зазвичай менше розрахункових, оскільки теорія Гельмгольца-Смолуховського не враховує два явища: *релаксаційний ефект* і *електрофоретичне гальмування*. *Релаксаційний ефект* пов'язаний з тим, що при відносному зсуві фаз порушується симетрія дифузного шару навколо частинок. *Електрофоретичне гальмування* обумовлено додатковим тертям електричної природи при русі частинок і протиіонів у протилежні сторони.

5.3. Вплив електролітів на величину електрокінетичного потенціалу

Індиферентні електроліти не містять у своєму складі іонів, які входять до кристалічних решіток частинок дисперсної фази. Вони можуть бути потенціалвизначаючими і не змінюють поверхневий потенціал. *Вплив індиферентних електролітів на ζ -потенціал залежить від адсорбційної здатності іонів та їх заряду*. Протиіони введених електролітів обмінюються з протиіонами зовнішньої обкладки ПЕШ. При підвищенні концентрації і валентності таких іонів їх вміст у шарі Штерна збільшується, а адсорбційний потенціал ϕ_s зменшується. Одночасно збільшення іонної сили розчину призводить до стиснення дифузної частини ПЕШ. Дія цих факторів знижує ζ -потенціал при незмінному положенні площини ковзання. Деякі протиіони можуть не тільки зменшити величину ζ -потенціалу, а й змінити його знак, тобто призвести до перезарядження. Це пояснюється їх високою специфічною адсорбційною здатністю, що

призводить до надеквівалентної адсорбції за рахунок ван-дер-ваальсівських сил.

Неіндиферентні електроліти, що містять іони, здатні добудувувати кристалічну решітку дисперсної фази, змінюють поверхневий потенціал частинок. *Характер впливу неіндиферентних електролітів на ζ -потенціал залежить від знаку заряду потенціалвизначаючих іонів та неіндиферентних іонів електроліту.* Неіндиферентні електроліти можуть містити потенціалвизначаючі іони того ж знаку, що і потенціал поверхні. Тоді іони додатково адсорбуються на поверхні, що веде до збільшення поверхневого Φ_0 , адсорбційного Φ_a , електрокінетичного потенціалів.

Дослідження електрофорезу відкрили можливості для характеристики складних природних білків (їх фракційного складу), характеристики ензимів, вірусів, бактерій, формених елементів крові, латексів та ін. Сьогодні електрофорез являється фармакопейним методом визначення ступеню чистоти антибіотиків, вітамінів та інших лікарських речовин, з його допомогою лікарські препарати вводять до організму людини. Електрофорез на папері застосовується в агаровому або крохмальному гелі, для розподілу і вилученню різних лікарських і біологічно активних речовин. Електрофорез (фронтальний) – це єдиний спосіб прямого визначення абсолютної електрофоретичної рухомості. Компоненти розчину, наприклад, плазми крові мають різні рухомості і тому при тривалому електрофорезі просторово розділяються. Одержані таким чином електрофореграми можуть застосовуватися як для діагностики захворювань, так і для контролю за їх течєю.

Дослідження ζ -потенціалу на межі тверда фаза – рідина за допомогою електроосмосу або потенціалу течії дозволили зробити висновок про стан поверхні різних твердих тіл, наприклад, бентонітів.

Електроосмос і електрофорез використовують для рішення ряду технічних задач: для електроосмотичного видалення води з просочених водою твердих та пористих матеріалів і ін.

Контрольні питання до Розділу 5

1. Що таке електрокінетичний потенціал і як він вимірюється? Вкажіть зв'язок, який існує між, електрокінетичним потенціалом та агрегативною стійкістю золю.
2. Запишіть рівняння для розрахунку електрокінетичного потенціалу за даними електрофорезу (рівняння Смолуховського).
3. Які механізми впливу електролітів на значення ζ -потенціалу вам відомі?
4. Як визначається ізоелектричний стан? Наведіть приклад будови міцели будь-якого золю в ізоелектричному стані.
5. Які можливі причини виникнення подвійного електричного шару на міжфазній поверхні? Наведіть приклади механізмів утворення подвійного електричного шару в різних дисперсних системах.
6. Викладіть зміст дослідів Рейсса.
7. Що таке електрофорез, електроосмос?
8. Поясніть різницю між явищем електрофорезу та електроосмосу.
9. Що таке ефект Дорна, ефект Квінке?
10. Зобразіть міцелу гідрозолю феруму(III) гідроксиду; вкажіть агрегат, ядро, гранулу, дифузну частину ПЕШ.
11. Як електрофорез використовують в медицині?
12. Наведіть приклади застосування електрокінетичних явищ у техніці.
13. Яке електрокінетичне явище являється фармокопейним методом визначення ступеню чистоти лікарських речовин.
14. Як побудована міцела? Напишіть схему будови міцели $AgBr$ з позитивно і негативно зарядженими колоїдними частинками.

Підготовка до тестування за темами «Молекулярно-кінетичні, оптичні та електричні властивості дисперсних систем»

№	Тест з буклетів «Крок-1»	Дистрактори (А-Е)	Пояснення
1	На етикетках деяких лікарських препаратів існує надпис: “Перед вживанням збовтати!”. Це	А. Седиментацією В. Коагуляцією С. Розчинністю	Під час зберігання деяких лікарських препаратів,

	попередження обумовлено:	дисперсних систем D. Нерозчинністю дисперсних систем E. Адсорбцією	внаслідок слабкої взаємодії дисперсної фази і дисперсійного середовища, частинки дисперсної фази седиментують (осідають) під дією сили тяжіння. Щоб уникнути седиментації та встановити рівномірний розподіл дисперсної фази у дисперсійному середовищі, їх треба взбовтати
2	Які частинки міцели, будова якої зображена формулою $\{m(AgCl)nAg^{+}(n-x)NO_3^{-}\}^{x+}xNO_3^{-}$, знаходяться в дифузному шарі?	A. NO_3^{-} B. $AgCl$ C. Ag^{+} D. $AgCl$ та Ag^{+} E. Ag^{+} та NO_3^{-}	Міцела електро-нейтральна. В її дифузному шарі містяться x частинок NO_3^{-} , які нейтралізують заряд гранули $x+$, обумовлений надлишком іонів Ag^{+} , що добудовують кристалічну решітку $AgCl$
3	Явища осідання дисперсних структур клітин призводять до порушення функціонування організму. Вкажіть величину, яка є мірою кінетичної стійкості золів:	A. Константа седиментації B. Константа асоціації C. Константа коагуляції D. Величина, зворотна константі коагуляції E. Константа дисоціації	Мірою кінетичної стійкості золів є величина, зворотна седиментації $\frac{1}{S_{sed}} = \frac{q}{v}$, де S_{sed} – константа седиментації, q – прискорення сили тяжіння, v – швидкість седиментації
4	Для більшості золів значення критичної величини дзета-	A. 25-30 мВ B. 20-25 мВ	Критична величина дзета-потенціалу

	потенціалу становить:	C. 30-35 мВ D. 35-40 мВ E. 45-50 мВ	більшості золів становить 25-30 мВ. При цьому значенні в колоїдних розчинах починається коагуляція (злипання частинок дисперсної фази) під дією електролітів
5	Світловий пучок, який пройшов через колоїдний розчин, має вигляд конуса, який світиться. Це явище називають ефектом:	A. Тіндаля B. Віна C. Дорна D. Квінка E. Дебая-Фалькенгагена	Явище розсіяння світла у вигляді конуса, який світиться при проходженні світлового пучка через колоїдний розчин, вперше спостерігав Тіндаль
6	Для визначення радіусу частинки дисперсної фази застосовують метод ультрамікроскопії. Для проведення розрахунків в цьому методі вимірюють:	A. Кількість частинок в певному об'ємі B. Інтенсивність світла, що проходить C. Довжину пробігу мічених частинок D. Інтенсивність розсіяного світла E. Час проходження міченими частинками певної відстані	Для визначення радіусу частинок дисперсної фази за допомогою окулярної шкали ультрамікроскопу виділяють певний об'єм колоїдного розчину і підраховують число частинок, які містяться в ньому. Розрахунок радіусу здійснюють за формулою $r = \sqrt[3]{\frac{3CV}{4\pi n\rho}}$, де ρ – густина частинок дисперсної фази; C – масова концентрація золю; n – число частинок в об'ємі V

Розділ 6. СТІЙКІСТЬ ТА КОАГУЛЯЦІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

6.1. Стійкість ліофобних дисперсних систем

Стійкість дисперсної системи – постійність її властивостей у часі, тобто здатність зберігати вихідну ступінь дисперсності частинок, рівномірний розподіл частинок по усьому об'єму та постійність взаємодії між частинками.

Розрізняють основні типи стійкості:

– кінетичну або седиментаційну – стійкість дисперсної системи всупереч зниження потенціальної енергії частинок дисперсної фази при їх осадженні під дією сили тяжіння;

– агрегативну – стійкість дисперсної системи до агрегації частинок дисперсної фази в більш великі агрегати.

Проблема агрегативної стійкості для ліофобних систем є центральною в колоїдній хімії. Процеси руйнування дисперсних систем, що призводять до зниження вільної поверхневої енергії: *ізотермічна перегонка* – перенесення речовини від малих частинок до більш крупних; *коагуляція* – втрата агрегативної стійкості внаслідок злипання частинок дисперсної фази; *коалесценція* – втрата агрегативної стійкості внаслідок злиття крапель дисперсної фази.

Вважається, що коли злипання частинок проходить при їх зіткненнях у процесі броунівського руху – це так звана *перикінетична коагуляція*; коли зіткнення частинок є наслідком їх руху при пошаровій течії рідини або при осіданні частинок різних розмірів – це *ортокінетична коагуляція*.

Природа стійкості дисперсних систем і умови перебігання різних процесів їх руйнування суттєво залежать від концентрації дисперсної фази, характеру взаємодії частинок одна з одною та ін.

Коагуляція залежить від складу дисперсійного середовища, структури адсорбційно-сольватних шарів частинок, температури. Особливо сильний вплив виявляють електроліти. Коагуляція – це самодовільний процес.

В залежності від міцності контактів між частинками дисперсної фази розрізняють *зворотну* і *незворотну* коагуляцію. При *зворотній коагуляції* агрегати можуть розпадатися на вихідні дисперсні частинки під дією теплових коливань. Зворотний процес – утворення стійкої вільнодисперсної системи з осаду або гелю називається *пептизацією*. При *незворотній коагуляції* взаємодія частинок дисперсної фази достатньо сильна і утворені агрегати міцні.

У випадку часткової дестабілізації частинки злипаються окремими ділянками і утворюють трьохмірну структуру. Процес називається *гелеутворення*.

Процеси коагуляції і коалесценції часто призводять зрештою до втрати седиментаційної стійкості та виділення дисперсної фази у вигляді макроскопічної фази (випадіння осаду – коагуляту, спливання “вершків”, розшарування рідин).

Розрізняють наступні термодинамічні та кінетичні чинники стійкості дисперсних систем:

- *Електростатичний* – зменшення міжфазного натягу завдяки виникненню подвійного електричного шару на поверхні частинок.
- *Адсорційно-сольватний* – зменшення міжфазного натягу при взаємодії частинок дисперсної фази з дисперсійним середовищем.
- *Ентропійний* – прагнення дисперсної фази до рівномірного розподілу по об’єму системи.
- *Структурно-механічний* зумовлений тим, що на поверхні частинок утворюються пружні та механічно міцні плівки, руйнування яких потребує витрати енергії та часу.
- *Гідродинамічний* знижує швидкість коагуляції завдяки зміні в’язкості дисперсійного середовища та густини дисперсної фази і дисперсійного середовища.

Агрегативна стійкість забезпечується одночасно декількома чинниками.

Загальної кількісної теорії агрегативної стійкості та коагуляції не існує, проте існує теорія кінетики коагуляції і теорія стійкості гідрофобних колоїдів ДЛФО.

6.2. Кінетика коагуляції

Розрізняють *швидку* і *повільну* коагуляцію. При *швидкій коагуляції* усі зіткнення між частинками, що відбуваються внаслідок броунівського руху, є ефективними, тобто ведуть до злипання. При *повільній коагуляції* злипання частинок відбувається лише в результаті найбільш вдалих наближень.

Теорія швидкої коагуляції була розроблена Смолуховським для монодисперсних золів зі сферичними частинками. Він одержав рівняння для кінетики швидкої коагуляції:

$$\sum v = \frac{v_0}{k v_0 t + 1}, \quad (6.1)$$

де v_0 – концентрація частинок у вихідний момент часу (t); $\sum v = v_1 + v_2 + v_3$ – загальне число частинок; v_1 – число первинних частинок; v_2 – число вторинних частинок; v_3 – число третинних частинок і т. д.

Загальне число частинок $\sum v$ і число первинних частинок v_1 постійно зменшується.

Якщо ввести θ (час половинної коагуляції), то рівняння Смолуховського буде виглядати:

$$\sum v = \frac{v_0}{t/\theta + 1} \quad (6.2)$$

Теорія Смолуховського дозволила знайти відстань, на яку повинні наблизитися частинки, щоб відбулося їх злипання:

$$\theta = \frac{1}{k v_0} = \frac{1}{4\pi D \rho v_0}, \quad (6.3)$$

$$\theta = \frac{6\pi\eta r}{4\pi\rho v_0 kT}, \quad (6.4)$$

де r – радіус частинки, η – динамічна в'язкість, k – константа Больцмана.

$$\frac{\rho}{r} = \frac{3\eta}{2v_0 RT\theta}, \quad \frac{\rho}{r} \approx 2,3, \quad \rho \approx 2r \quad (6.5)$$

Для полідисперсних систем справедлива теорія Мюллера, який показав, що імовірність об'єднання малої і великої частинок більша,

ніж імовірність об'єднання двох малих частинок, і збільшується зі збільшенням відмінностей у розмірах частинок:

$$\sum v = \frac{v_0}{\varepsilon K v_0 t + 1}, \quad (6.6)$$

де ε – ефективність зближення.

6.3. Теорія стійкості гідрофобних колоїдів ДЛФО

Сучасна теорія стійкості колоїдних систем була розвинена російськими вченими Дерягіним і Ландау (1937 р.), і голландськими вченими Фервесем і Овербеком (1941 р.). Назва теорії – абревіатура перших літер прізвищ авторів.

Теорія розглядає баланс сил міжмолекулярного притягання і електростатичного відштовхування. В залежності від балансу цих сил в тонкому прошарку між частинками, що зближуються, виникає або позитивний *розклинювальний тиск*, що перешкоджає зближенню частинок, або негативний розклинювальний тиск, що призводить до зменшення прошарку і, відповідно, до коагуляції.

Розклинювальний тиск – тиск, що розвивається тонкими шарами рідини, здатний перешкоджати подальшому зменшенню цих шарів під дією зовнішніх сил.

За Дерягіним існують наступні основні складові розклинювального тиску $\Pi(h)$:

$$\Pi(h) = \Pi_m + \Pi_e + \Pi_a + \Pi_c \quad (6.7)$$

- *Молекулярна* складова (створюється молекулярними силами) зумовлена ван-дер-ваальсовим притяганням. Звичайно дає негативний внесок в расклинювальний тиск.
- *Електростатична* складова зумовлена іонно-електростатичними силами і дає позитивний внесок в $\Pi(h)$.
- *Адсорбційна* складова зумовлена адсорбційними силами і вносить позитивний внесок в $\Pi(h)$.
- *Структурна* складова зумовлена так званими структурними силами. Дає позитивний внесок в $\Pi(h)$ у ліофільних системах і негативний – у ліофобних.

Загальна енергія взаємодії між частинками $U(h)$ є сумою енергій молекулярного притягання та електростатичного відштовхування. На рис. 6.1 наведена залежність потенціальної енергії взаємодії $U(h)$ частинок, як функції відстані (h) між ними.

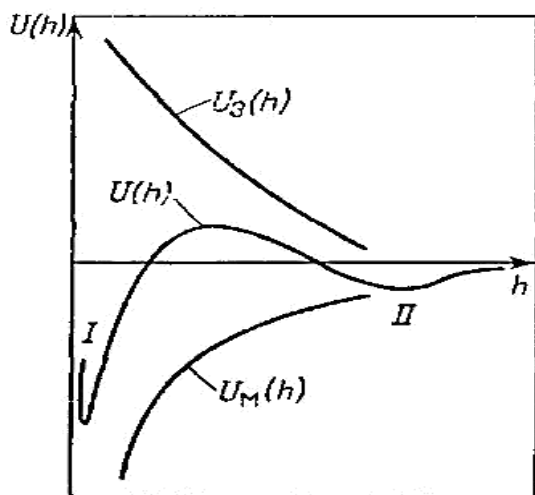


Рис. 6.1. Залежність енергії електростатичного відштовхування U_3 , енергії молекулярного притягання U_M і сумарної енергії взаємодії частинок від відстані

Первинний мінімум I відповідає безпосередньому злипанню частинок, а вторинний мінімум II – їх притягання через прошарок середовища. Максимум, що відповідає середнім відстаням, характеризує потенціальний бар'єр, який перешкоджає злипанню або зчепленню частинок.

6.4. Основні механізми коагуляції золів електролітами

Нейтралізаційна коагуляція відбувається при зниженні за абсолютною величиною заряду поверхні слабкозаряджених частинок при зменшенні адсорбції потенціалвизначаючих іонів. Теорія Дерягіна запропонувала формулу, що дозволяє обчислити величину φ_0 -потенціалу, при якому зникає енергетичний бар'єр:

$$\varphi_0 = \sqrt{C \frac{Aa}{\varepsilon}}, \quad (6.8)$$

де A – постійна Гамакера, ε – діелектрична проникність, a – величина, зворотна товщині дифузного шару; C – константа.

Концентраційна коагуляція – це коагуляція, при якій втрата стійкості колоїдів зв'язана зі стисненням дифузної частини подвійного електричного шару при незмінному φ_0 -потенціалі

поверхні і спостерігається в золях з високим ϕ_0 -потенціалом частинок при збільшенні концентрації індиферентного електроліту.

Дерягін і Ландау встановили, що енергетичний бар'єр зникає, коли досягнутий поріг коагуляції, для котрого теорія дає формулу (закон шостого ступеня):

$$\gamma_{min} = C \frac{\varepsilon (kT)^5}{A^2 e^6 z^6}, \quad (6.9)$$

де C – постійна, що залежить від природи електроліту, ε – діелектрична проникність, k – постійна Больцмана, A – постійна Гамакера; e – заряд електрона; z – заряд протиіона.

Значить, для іонів з зарядами $z = 1, 2, 3, \text{ і } 4$ теорія передбачає співвідношення значень $\gamma = 1: 64 : 729 : 4096$. Таким чином, емпіричне *правило Шульце–Гарді* отримало теоретичне обґрунтування. У 1882 р. Шульце встановив, що коагулююча сила іона тим більша, чим більша його валентність. Ця залежність була підтверджена Гарді і отримала свою назву *правила Шульце–Гарді*, або *правила значності*. В сучасній редакції правило звучить так: *коагулюючу дію виявляє головним чином іон, протилежний за знаком заряду гранули, і коагулююча дія зростає пропорційно деякому високому ступеню його заряду*.

Коагуляцію викликають будь-які електроліти, але з помітною швидкістю вона починається лише при досягненні певної концентрації; мінімальна концентрація електроліту, при перевищенні якої спостерігається коагуляція, називається *порогом коагуляції* (γ , ммоль/л).

Правила коагуляції:

– коагулюючу дію має іон електроліту, заряд якого протилежний заряду колоїдної частинки, причому його коагулююча здатність тим сильніша, чим більше заряд іона;

– в ряду органічних іонів коагулююча дія зростає з підвищенням адсорбційної здатності;

– в ряду неорганічних іонів з однаковим зарядом їх коагулююча активність зростає зі зменшенням гідратації;

- початку коагуляції зазвичай відповідає зниження ζ -потенціалу до критичної величини (близько 0.03 В);
- в осадах при електролітній коагуляції завжди присутні іони, які її викликають.

6.5. Особливі явища при коагуляції золів. Неправильні ряди або зони коагуляції

Електроліт, що викликає коагуляцію золю при малих концентраціях, при великих концентраціях починає його стабілізувати. При подальшому збільшенні концентрації електроліту він знову діє як коагулянт. Цей інтервал концентрацій відповідає зміні значень електрокінетичного потенціалу частинок від $\xi_{\text{крит}}$ одного знаку до $\xi_{\text{крит}}$ протилежного знаку.

Для золів з негативно зарядженими частинками і багатовалентних катіонів зазначену залежність ілюструє схема, наведена на рис. 6.3.

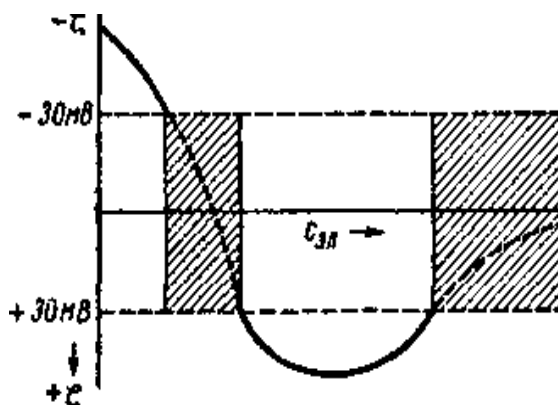


Рис. 6.3. Чергування зон стійкості (нестійкості) при введенні в золь з негативно зарядженими частинками електроліту з багатовалентними катіонами (зони нестійкості заштриховані)

Коагуляція сумішшю електролітів

При коагуляції золю сумішшю двох електролітів можна спостерігати три граничних випадки.

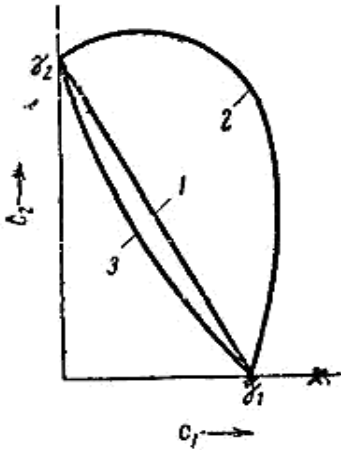


Рис. 6.4. Адитивний вплив (1), антагонізм (2) і синергізм (3) при коагулюючій дії електролітів

Коагуляція сумішшю електролітів: вони можуть впливати *адитивно* (рис. 6.4, пряма 1); взаємно послабляти – *антагонізм* (рис. 6.4, крива 2); посилювати – *синергізм* (рис. 6.4, крива 3) свою коагулюючу дію.

“Звикання” золів до електролітів

При поступовому доданні електроліту малими порціями для досягнення коагуляції того ж золю його потрібно більше, ніж при одноразовому доданні. Зворотний ефект називається “негативним звиканням”. Колоїдна система як би «звикає» до електроліту, тому це явище й одержало свою назву. Спостерігається явище негативного звикання і коли при повільному додаванні до золю електроліту його потрібно менше для коагуляції, ніж при швидкому введенні.

Гетерокоагуляція – коагуляція, що відбувається при змішуванні двох золів з однаковим знаком заряду частинок. Різновидом гетерокоагуляції може бути і адагуляція.

Адагуляційна коагуляція (адагуляція) – прилипання дисперсних частинок до різних твердих поверхонь (до стінок посудів, волокон фільтра та ін.).

Флокуляція – коагуляційні агрегати утворюються під дією іонів електролітів, що є в дисперсійному середовищі. Великі молекули або іони поліелектролітів, адсорбуючись протилежними кінцями на двох різних частинках, “скріплюють” їх і утворюють *флокули* – пари колоїдних частинок, зв’язаних через прошарок розчинника.

Колоїдний захист

Введення в золь певних ВМС і утворення на поверхні частинок відповідного адсорбційного шару називається *колоїдним захистом*. Ефективність колоїдного захисту для різних ВМС (захисні колоїди) прийнято кількісно характеризувати так званими “захисними числами”. *Золоте число* (Зігмонді) – це мінімальна кількість міліграмів ВМС, яку необхідно додати до 10 мл 0,005% червоного гідрозолу золота, щоб запобігти його посинінню при доданні в систему 1 мл 10% розчину натрій хлориду. Поряд з золотими числами існують аналогічні захисні числа (срібні, залізні, рубінові тощо).

Велике значення має колоїдний захист для біології і фармації. Білки крові захищають гідрофобні речовини, що містяться в ній, від коагуляції. При послабленні захисної дії білків крові холестерин відкладається на стінках судин, утворюються каміння в нирках, печінці та ін. Колоїдний захист застосовують при виготовленні лікарських препаратів, наприклад протаргол і коларгол – колоїдні препарати срібла, захищені білками.

При малих добавках ВМС в ряді випадків спостерігається зниження стійкості колоїдів. Це явище називають *сенсibilізацією*. Це явище можна пояснити нейтралізацією поверхневого заряду частинки протилежно зарядженим макроіоном або одночасною адсорбцією макроіона на декількох частинках, і молекула білка як місток зв'язує їх. Містковим механізмом пояснюють агрегацію еритроцитів крові.

Контрольні питання до Розділу 6

1. Перелічить основні види стійкості дисперсних систем і дайте їх характеристику.
2. Який процес є коагуляцією? Які чинники викликають коагуляцію? Чим закінчується процес коагуляції?
3. Якими засобами можна проводити коагуляцію ліофобної колоїдної системи?
4. Що таке поріг коагуляції? Як він залежить від величини заряду іона-коагулятора?

5. Яка коагуляція називається швидкою? Напишіть рівняння Смолуховського для швидкої коагуляції.
6. Порівняйте коагуляцію ліофільних і ліофобних золів під дією електролітів. Чим пояснюється різниця? Яке явище є висолування?
7. Сформулюйте сучасну теорію стійкості та коагуляції колоїдних систем ДЛФО.
8. Наведіть потенціальні криві для стійкої та нестійкої колоїдної системи.
9. Як теорія ДЛФО пояснює явище коагуляції золів електролітами?
10. Яка різниця між концентраційною та нейтралізаційною коагуляцією ліофобних золів електролітами?
11. Як впливає заряд коагулюючого іону на поріг швидкої коагуляції? Сформулюйте правило Шульце-Гарді.
12. Що таке ліотропні ряди іонів? Наведіть приклади.
13. Наведіть відомі вам особливі явища, що спостерігаються при коагуляції золів електролітами.
14. Як відбувається коагуляція при дії на золь суміші електролітів?
15. Що таке колоїдний захист? Що таке “золоте число”? Наведіть приклади захисних речовин.
16. Як пов'язані між собою поняття «захисне число» та сенсibilізація?
17. Яке значення має колоїдний захист в біології та медицині?
18. Що таке тиксотропія? Наведіть приклади.

Підготовка до тестування за темою «Стійкість та коагуляція дисперсних систем»

№	Тест з буклетів «Крок-1»	Дистрактори (А-Е)	Пояснення
1	За правилом Шульце-Гарді на коагулюючу дію іона-коагулятора впливає:	А. Заряд іона В. Розмір іона С. Адсорбованість Д. Здатність до гідратації Е. Поляризованість	За правилом Шульце – Гарді: коагулююча здатність іона-коагулятора тим більша, чим більший його заряд
2	Для збільшення	А. Емульгаторами	Для утворення кон-

	стійкості концентрованих емульсій до них додають ПАР та ВМС, котрі є:	В. Активаторами С. Каталізаторами Д. Розчинниками Е. Поглиначами	центрованої емульсії в системі необхідний емульгатор, який знижує поверхневий натяг на межі поділу фаз та утворює структурно-механічний бар'єр з того боку межі поділу, де високомолекулярна ПАР розчинена. Ця рідина і стає неперервною фазою, яка збільшує стійкість, тобто не дає краплинам злипатися
3	Фармацевтичний препарат коларгол – це колоїдний розчин аргентуму, до складу якого входить ВМС. Яку функцію виконує ця сполука?	А. Підвищує агрегативну стійкість В. Викликає коагуляцію С. Сприяє седиментації Д. Знижує агрегативну стійкість Е. Збільшує ступінь дисперсності	При додаванні до ліофобних золів ВМС агрегативна їх стійкість значно підвищується. Це явище називається колоїдним захистом. Механізм захисної дії полягає в утворенні адсорбційного шару з ВМС. Захисний шар забезпечує сольватацію частинки і перешкоджає злипанню частинок
4	Позитивно заряджений золь гідроксиду феруму(III), отриманий методом гідролізу. Який з іонів-коагуляторів матиме найменший поріг коагуляції?	А. Фосфат В. Сульфат С. Хлорид Д. Нітрат Е. Бромід	Коагуляцію позитивно зарядженого золю гідроксиду феруму(III) буде викликати аніон. Згідно з правилом Шульце-Гарді: коагулююча здатність іона тим більша, чим більше його заряд, тобто це фосфат-іон
5	Золь – одна з лікарських	А. Взаємна коагуляція В. Тиксотропія	При зливанні золів з протилежно зарядже-

	форм. Що відбувається при зливанні золів з протилежно зарядженими гранулами?	С. Седиментація Д. Контракція Е. Ліофілізація	ними гранулами відбувається взаємна коагуляція. Золі виявляють максимальний вплив один на одного, якщо сумарний заряд їх частинок дорівнює нулю.
6	Пороги коагуляції золю лікарської речовини електролітами $MgSO_4$, $NaCl$, $Al(NO_3)_3$ дорівнюють відповідно 0,81; 51,0; 0,095 ммоль/л. Який з іонів електролітів спричиняє найбільшу коагулюючу дію?	A. Al^{3+} B. Mg^{2+} C. Na^+ D. Cl^- E. SO_4^{2-}	Коагулююча здатність іона тим більша, чим більше його заряд та менше поріг коагуляції електроліту. Мінімальний поріг коагуляції у $Al(NO_3)_3$, найбільшу коагулюючу дію спричиняє іон з більшим зарядом, тобто Al^{3+}
7	Кров є типовою колоїдною системою. Внаслідок складного ферментативного процесу відбувається її згортання, що обумовлює мінімальну крововтрату. Це пояснюється здатністю колоїдних частинок до:	A. Коагуляції B. Адсорбції C. Адгезії D. Когезії E. Змочування	Згортання крові, тобто зменшення дисперсності системи в результаті злипання частинок дисперсної фази називають коагуляцією
8	Провізор досліджує процес коагуляції. До золю він додає	A. Поріг коагуляції B. Поріг седиментації C. Поріг чуттєвості D. Поріг адсорбційно-	Мінімальна концентрація електроліту, при перевищенні якої спостерігається коа-

	мінімальну концентрацію електроліту, при перевищенні якої спостерігається коагуляція. Яку назву має ця мінімальна концентрація електроліту?	сольватної чуттєвості Е. Коагулююча здатність	гуляція, називається порогом коагуляції
9	В фармацевтичній галузі використовують лікарські колоїдні препарати срібла, захищені білками: протаргол і коларгол. Яке явище лежить в основі їх виробництва?	А. Колоїдний захист В. Сенсibiliзація С. Флокуляція Д. Коагуляція Е. Флотація	При додаванні до ліофобних золів високомолекулярних речовин стійкість їх значно підвищується, це явище називається колоїдним захистом
10	Іоном-коагулятором буде та частинка, яка має заряд:	А. Протилежний до заряду гранули В. Однаковий з зарядом гранули С. Однаковий з потенціалвизначаючими іонами Д. Протилежний до протиіонів адсорбційного шару Е. Однаковий із зарядом ядра	Коагулюючу дію має лише той іон, заряд якого протилежний заряду колоїдної частинки
11	При додаванні суміші літій та кальцій хлоридів до золю лікарського засобу спостерігалось посилення коагулюючої дії суміші, яке називається:	А. Синергізм В. Антагонізм С. Солюбілізація Д. Колоїдний захист Е. Пептизація	Посилення коагулюючої дії одного електроліту при додаванні другого називають синергізм
12	У відповідності до теорії швидкої коагуляції	А. Другий В. Нульовий С. Перший	У відповідності до цієї теорії, процес швидкої коагуляції іде таким

	Смолуховського, процес коагуляції описується кінетичним рівнянням такого порядку:	Д. Дрібний Е. Третій	чином, що одинарні частинки при зіткненні утворюють подвійну, потім подвійна частинка, зіткнувшись з одинарною утворює потрійну частинку і т. д. Одночасне зіткнення трьох і більше частинок в розрахунок не приймалося в зв'язку з малою ймовірністю. Тому процес коагуляції Смолуховський розглядав як реакцію другого порядку $v = k \cdot C^2$
13	Емульсії - термодинамічно не стійкі. У них самочинно відбувається процес злиття крапель дисперсної фази, який зумовлює розширення емульсії. Таке явище називають:	А. Коалесценція В. Деформація С. Змочування Д. Контракція Е. Солюбілізація	Агрегативна нестійкість емульсії виявляється у самочинному злипанні крапель – коалесценції, яка може привести до повного її розширення
14	Коагулююча здатність електролітів по відношенню до деяких золів зменшується у послідовності: $(NH_4)_3PO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 . Який знак заряду має колоїдна частинка?	А. Позитивний В. Негативний С. Не має заряду Д. Електронейтральний Е. Спочатку не має заряду, а потім стає негативним	Коагулюючу дію має лише той іон електроліту, заряд якого протилежний заряду колоїдної частинки. У наведеній послідовності змінюється заряд аніону, тобто іон-коагулятор – це аніон, а колоїдна частинка має позитивний заряд

15	Фармацевт до золю хлориду срібла додавав електроліт невеликими порціями, при цьому коагуляція настала при більшій концентрації електроліту, ніж при одноразовому його додаванні. Це явище має назву:	<p>A. Звикання золю</p> <p>B. Антагонізм</p> <p>C. Синергізм</p> <p>D. Адитивність</p> <p>E. Зниження чуттєвості</p>	Якщо до золю додавати електроліт невеликими порціями, то коагуляція настає при більшій концентрації електроліту, ніж при одноразовому його додаванні. Це явище має назву звикання золю. Причиною звикання золів може бути повільна адсорбція золів, що заряджені однойменно з частинкою, яка приводить до збільшення заряду останньої
16	Вкажіть, для яких іонів спостерігається адитивність дії при коагуляції сумішами електролітів:	<p>A. K^+, Na^+</p> <p>B. NO_3^-, SO_4^{2-}</p> <p>C. Li^+, Ca^{2+}</p> <p>D. Na^+, Al^{3+}</p> <p>E. PO_4^{3-}, Cl^-</p>	Адитивність дії при коагуляції спостерігається у іонів однакового заряду і близьких за властивостями, тобто це K^+ та Na^+
17	Явища осідання дисперсних структур клітин призводять до порушення функціонування організму. Вкажіть величину, яка є мірою кінетичної стійкості золів:	<p>A. Величина зворотна константі седиментації</p> <p>B. Величина, зворотна константі коагуляції.</p> <p>C. Константа асоціації.</p> <p>D. Константа дисоціації</p> <p>E. Константа коагуляції</p>	Мірою здатності до седиментації є константа седиментації $S_{sed} = \frac{v}{q}$, де v – швидкість седиментації, q – прискорення сили тяжіння. А мірою кінетичної седиментаційної стійкості є величина, зворотна константі седиментації:
18	При коагуляції сумішами електролітів спостерігається, що вони	<p>A. Антагонізм</p> <p>B. Взаємна коагуляція</p> <p>C. Седиментація</p> <p>D. Синергізм</p>	При антагонізмі електролітів вони ніби протидіють один одному і для коагу-

	ніби протидіють один одному. Як називається такий ефект?	Е. Адитивність	ляції золю сумішню електролітів їх потрібно більше, ніж за правилом адитивності.
19	Для збільшення стійкості в концентровані емульсії додають ПАР та ВМС, котрі є:	А. Емульгаторами В. Поглиначами С. Розчинниками Д. Каталізаторами Е. Активаторами	Емульсії, агрегативно нестійкі внаслідок великого надлишку поверхневої енергії на міжфазній поверхні. Для збільшення стійкості в концентровані емульсії додають ПАР або ВМС, які є емульгаторами. Стабілізуюча дія емульгатора полягає не тільки в зниженні поверхневого натягу, а і в утворенні структурно-механічного бар'єру

Розділ 7. СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Вивчення реологічних властивостей дисперсної системи дозволяє визначити характер структури. Особливе значення це має в фармації при виготовленні різних лікарських форм: кремів, паст, мазей, супозиторіїв та ін.

7.1. Класифікація дисперсних систем за структурно-механічними властивостями

Під структурою тіл зазвичай розуміють просторове взаємне розташування складових частин тіла: атомів, молекул і груп молекул. У колоїдній хімії поняття структури і структуроутворення прийнято пов'язувати з коагуляцією. Збільшення концентрації дисперсної фази призводить до взаємодії її частинок. Зміна властивостей дисперсних систем відбувається поступово до тих пір, поки не наступить коагуляція частинок. У процесі коагуляції відбувається утворення просторової структурної сітки з частинок дисперсної фази, що різко збільшує міцність системи. По мірі збільшення міцності структури вільнодисперсна система переходить в зв'язанодисперсну систему. Характер структур, що утворюються, визначають за механічними властивостями систем, до найважливіших з яких відносяться в'язкість, пружність, пластичність, міцність. Ці властивості називають *структурно-механічними* або *реологічними*.

Реологія – наука про деформацію і течію матеріальних систем. П. О. Ребіндер запропонував класифікацію, згідно з якою залежно від природи сил взаємодії між частинками, усі структури поділяються на два основних типи: *конденсаційно-кристалізаційні* та *коагуляційні*.

Конденсаційно-кристалізаційне структуроутворення, що відповідає коагуляції в первинній потенціальній ямі, здійснюється шляхом безпосередньої хімічної взаємодії між частинками і їх зрощенням з утворенням жорсткої об'ємної структури.

Утворення *коагуляційних* структур відповідає другому мінімуму потенціальної кривої. Взаємодія частинок, як правило, ван-дер-

ваальсова, здійснюється через прошарки дисперсійного середовища, і тому просторовий каркас не може бути високої міцності. Для коагуляційних структур, що мають рідке дисперсійне середовище, характерна здатність відновлювати структуру з часом після її механічного руйнування. Це явище називається *тиксотропією*. *Реопексія* – явище, зворотне до тиксотропії, полягає у виникненні та зміцненні структури внаслідок механічного впливу.

Матеріали відповідно до їх реологічних властивостей поділяють на *рідиноподібні* (межа текучості дорівнює нулю) і *твердоподібні* (межа текучості більша за нуль).

Рідиноподібні класифікують на *ньютонівські (нормальні)* та *неньютонівські (аномальні)* рідини. В'язкість *ньютонівських* рідин не залежить від напруження зсуву і є сталою величиною. *Неньютонівськими* називаються рідини в'язкість яких залежить від напруження зсуву.

Існує дві аксіоми реології: *перша аксіома* – при ізотропному (всебічному і рівномірному) стисненні всі матеріальні тіла поведуться як ідеально пружні тіла; *друга аксіома*: будь-яка матеріальна система має всі реологічні властивості (пружність, в'язкість, пластичність, міцність).

Деформація пружних тіл описується *законом Гука*, який встановлює зв'язок між прикладеним напруженням P і деформацією γ :

$$P = E \cdot \gamma, \quad (7.1)$$

де E – *модуль пружності Юнга*, що характеризує пружні властивості тіла (жорсткість), Дж м⁻³.

При досягненні деякого значення напруження, званого *межею пружності* P_k закон Гука не виконується.

7.2. Закономірності течії вільнодисперсних систем

Рідини і гази здатні текти (деформуватися) під дією малих зовнішніх навантажень. Реологічні властивості рідини при зсуві характеризуються її в'язкістю η (при ламінарному режимі течії). *Ламінарною* (шаруватою) називають таку течію рідини, при якій

частинки рідини рухаються вдовж прямолінійних траєкторій і не перемішуються.

Течія ідеально в'язких тіл (рідин) описується *законом Ньютона*:

$$P = \eta \frac{d\gamma}{d\tau}, \quad (7.2)$$

де η – коефіцієнт внутрішнього тертя, або *динамічна в'язкість*; τ – час.

Фізичний зміст динамічної в'язкості полягає в наступному – вона чисельно дорівнює імпульсу, що переноситься від шару до шару за одиницю часу через одиницю площі при градієнті швидкості, рівному одиниці. Одиницею в'язкості в системі СІ є Паскаль·секунда [Па·с]. Величина $\nu = 1/\eta$ характеризує рухливість рідини і називається *текучістю*.

Ламінарна течія рідини по тонких трубках круглого перетину описується рівнянням Пуазейля:

$$V = \frac{\pi r^4 \Delta p \tau}{8 \eta l}, \quad (7.3)$$

де V – об'єм рідини, що витікає за час τ ; r – радіус трубки; Δp – перепад тисків на кінцях трубки; l – довжина трубки; η – в'язкість рідини.

Рейнольдс показав, що при течії рідини по трубках ламінарна течія переходить у турбулентну, коли *число (критерій) Рейнольдса* (Re) перевищує 2300.

Число Рейнольдса визначається співвідношенням:

$$Re = \frac{\nu \rho r}{\eta}, \quad (7.4)$$

де ρ – густина рідини.

Ламінарна течія переходить в турбулентну при тим менших швидкостях, чим більший радіус трубки і густина рідини та чим менша її в'язкість.

Відмінність течії золів від течії звичайних індивідуальних рідин або істинних розчинів низькомолекулярних речовин зумовлюється тим, що у перших присутні в зваженому стані колоїдні частинки, розмір яких значно перевищує молекулярні розміри. Присутність

таких частинок призводить до перемішування шарів рідини і виникнення турбулентності. Крім того, частинки дисперсної фази звужують простір, зайнятий самою рідиною у потоці, що зумовлює збільшення градієнта швидкості в напрямі, перпендикулярному потоку. Внаслідок цього в'язкість золів завжди вища за в'язкість дисперсійного середовища.

Ейнштейном був встановлений зв'язок між в'язкістю дисперсної системи і об'ємною часткою дисперсної фази (φ):

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi), \quad (7.5)$$

де η_0 – в'язкість дисперсійного середовища; α – коефіцієнт, що залежить від форми частинок дисперсної фази (для сферичних частинок $\alpha = 2,5$).

Для відносної та питомої в'язкості рівняння (7.5) переходить в наступні співвідношення:

$$\eta_{\text{відн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + \alpha\varphi, \quad (7.6)$$

$$\eta_{\text{пит}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{відн}} - 1 = \alpha\varphi \quad (7.7)$$

Якщо об'ємну частину шарів позначити через φ_δ , а $\frac{\varphi_\delta}{\varphi} = K$, то:

$$\eta_{\text{пит}} = \alpha(1 + K)\varphi \quad (7.8)$$

При виведенні цього рівняння передбачалося, що система не стискувана, течія ламінарна, відсутні ковзання між частинками і рідиною і взаємодія між частинками. Із теорії Ейнштейна витікає, що в'язкість дисперсної системи з частинками, які не взаємодіють між собою, не залежить від їх розміру. Для опису залежності в'язкості від концентрації в помірно концентрованих агрегативно стійких дисперсних системах найбільш широке розповсюдження отримало рівняння:

$$d\eta = \eta\alpha d\varphi \quad (7.9)$$

Після розподілу змінних і інтегрування в межах від нульової до кінцевої концентрації отримаємо:

$$\ln(\eta - \eta_0) = \alpha\varphi, \quad (7.10)$$

$$\eta = \eta_0 \exp(\alpha\varphi) \quad (7.11)$$

Зі збільшенням концентрації дисперсної фази зростає взаємодія між частинками і спостерігаються відхилення від рівняння Ейнштейна (в'язкість у концентрованих системах зростає з концентрацією майже експоненціально), що зумовлено взаємодією частинок і, як наслідок, структуроутворенням. Такі системи відносяться до неньютонівських рідин. Крім того, відхилення експериментально визначених значень в'язкості від величин, знайдених за допомогою рівняння Ейнштейна, зумовлене сольватацією частинок. Сольватацією можна також пояснити і те, що в багатьох випадках спостерігається залежність в'язкості від дисперсності системи при однаковій об'ємній концентрації дисперсної фази. Ефективна об'ємна концентрація сольватованих частинок дисперсної фази φ і об'ємна концентрація частинок без сольватних оболонок φ_0 пов'язані співвідношенням:

$$\varphi = \varphi_0(1 + \delta/r), \quad (7.12)$$

де δ/r – товщина сольватної оболонки і радіус частинки відповідно.

Із цього співвідношення слідує, що чим менше частинки дисперсної фази, тим більше їх ефективна об'ємна концентрація, а отже в'язкість повинна зростати зі зменшенням розміру частинок.

Існує рівняння Хаггінса, яке пов'язує характеристичну в'язкість із приведеною (*приведена в'язкість* – це відношення питомої в'язкості до концентрації розчину ($\eta_{\text{пит}}/c$) співвідношенням:

$$\frac{\eta_{\text{пит}}}{c} = [\eta] + K'[\eta]^2c + \dots, \quad (7.13)$$

де $[\eta]$ – характеристична в'язкість; K' – константа.

Це рівняння прямої, за тангенсом кута нахилу якої можна визначити константу K' .

Віскозиметрична константа Хаггінса характеризує взаємодію частинок з дисперсійним середовищем, її теоретичне значення дорівнює 0,5. Чим гірше розчинник, тим більше значення K' . Формула Хаггінса зручна для екстраполяції приведеної в'язкості $\frac{\eta_{\text{пит}}}{c}$ до нескінченно малої концентрації розчину:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{пит}}}{c} \quad (7.14)$$

Характеристична в'язкість $[\eta]$ визначає гідродинамічний опір частинок потоку рідини в гранично розбавлених розчинах.

Фізичний зміст одержуваної при цьому характеристичної в'язкості розкриває співвідношення:

$$[\eta] = \frac{\alpha(v+v_s)}{m}, \quad (7.15)$$

де v – власний об'єм частинки; v_s – прирощення об'єму в результаті утворення поверхневого шару або набухання; α – коефіцієнт, який залежить від форми частинок дисперсної фази.

Відповідно до цього співвідношення характеристична в'язкість визначається ефективним об'ємом частинки, яка приходить на одиницю її власної маси, а також її форми. Для сферичних частинок приймають $\alpha = 2,5$.

Концентраційна залежність в'язкості розчину, що містить паличкоподібні макромолекули, описується рівнянням Марка-Хаувінка:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{пит}}}{c} = KM^\alpha, \quad (7.16)$$

де K та α – константи, які враховують природу полімеру та розчинника; M – молекулярна маса полімеру; c – масова концентрація полімеру (г/ 100 см³).

Контрольні питання до Розділу 7

1. Якими основними структурно-механічними властивостями характеризуються дисперсні системи і які причини їх виникнення? Якими методами вони визначаються?
2. Назвіть основні типи структур дисперсних систем за класифікацією П. О. Ребіндера. Як вони утворюються і чим відрізняються за реологічними характеристиками?
3. Які структури називають конденсаційно-кристалізаційними? Чим вони відрізняються від коагуляційних? Навести приклади структур.
4. Які системи називаються коагуляційними? Завдяки яких сил вони утворюються?

5. Які властивості відносяться до структурно-механічних? Чому вони так називаються?
6. Які залежності вивчає реологія?
7. Які рідини називаються ньютонівськими? Напишіть рівняння Ньютона для течії рідин. Поясніть фізичний зміст параметрів, що входять до нього. Намалуйте криві течії та в'язкості для ньютонівських систем.
8. Що називають відносною, питомою і характеристичною в'язкістю?
9. Назвіть прості ідеальні реологічні моделі (елементи). Як залежать деформації цих моделей від прикладеного навантаження?
10. Яка реологічна модель ілюструє еластичність (пружна протидія)? Як змінюється за часом деформація в'язко-пружного тіла?
11. Яка реологічна модель ілюструє пружньо-в'язкі властивості систем? Що є час релаксації напруження? Який взаємозв'язок (якісний) між часом релаксації та агрегатним станом тіл?
12. Яка реологічна модель ілюструє пластичні властивості дисперсних систем? Якими параметрами характеризують міцність структур?
13. У чому суть явищ тиксотропії і реопексії?
14. Що таке синерезис? Як пояснити це явище? Які чинники сприяють синерезису?

Підготовка для тестування за темою «Структурно-механічні властивості дисперсних систем»

№	Тест з буклетів «Крок-1»	Дистрактори (А-Е)	Пояснення
1	Розчин вінілпіролідону широко застосовується у фармації для пролонгування дії лікарських речовин.	А. Осмометрія В. Поляриметрія С. Кондуктометрія Д. Кріоскопія Е. Потенціометрія	Для визначення середньочисельної молекулярної маси ВМС застосовують, як правило, метод осмометрії. Цей метод дозволяє визначити

	Його середньочисельну молекулярну масу можна визначити методом:		число молекул ВМС у розчині
2	За яких умов обмежене набрякання желатину переходить у необмежене (утворення розчину)?	A. При нагріванні B. При охолодженні C. У присутності іонів SO_4^{2-} D. У присутності іонів Cl^- E. При pH середовища, що відповідає ізоелектричній точці	Між макромолекулами желатину існують міцні водневі зв'язки, які не порушуються у процесі набухання при кімнатній температурі і желатин набухає обмежено. Лише при $t \geq 50^\circ C$ желатин набухає необмежено з утворенням гомогенного розчину
3	ІЕТ білку дорівнює 8,3. При якому значенні pH електрофоретична рухливість макромолекули білку дорівнюватиме нулю?	A. 8,3 B. 7,0 C. 11,5 D. 2,3 E. 4,7	Ізоелектрична точка білка, це значення $pH=8,3$, при якому число іонізованих основних груп білка дорівнює числу іонізованих кислотних груп. В зарядженому стані ланцюги білків мають витягнуту форму, а в ІЕТ макромолекули згортаються в клубок. Внаслідок цього в ІЕТ електрофоретична рухомість падає до нуля, зменшується тиск, гірше відбувається набухання, зменшується в'язкість розчинів білка
4	В якому з наведених розчинників желатин набрякатиме найкраще?	A. Вода B. Бензол C. Етиловий спирт D. Хлороформ E. Ацетон	Набухання желатину в тому чи іншому розчиннику залежить від хімічної спорідненості. Полярний полімер

			желатин добре набухає у полярних рідинах. Найбільш полярним розчинником серед перелічених є вода
5	Високомолекулярні речовини за певних умов утворюють драглі, які широко використовуються при виготовленні лікарських форм. Яке явище відбувається при старінні драглів?	A. Синерезис B. Тиксотропія C. Набухання D. Сольватація E. Дифузія	З часом драглі ВМР старіють: об'єм їх зменшується, відбувається агрегація частинок, на поверхні драглів з'являються краплини рідини, розмір і число яких поступово збільшуються. В результаті утворюються дві макрофази – рідка і драглеподібна, яка зберігає форму посудини. Цей процес називається синерезисом
6	За яких умов обмежене набрякання желатини переходить у необмежене?	A. При нагріванні B. При охолодженні C. У присутності іонів PO_4^{3-} D. У присутності іонів Cl^- E. У присутності іонів H^+ , концентрація яких дорівнює концентрації їх в ізоелектричній точці	Між макромолекулами желатину існують міцні водневі зв'язки, які не порушуються у процесі набухання при кімнатній температурі і желатин набухає обмежено. Лише при $t \geq 50^\circ C$ желатин набухає необмежено з утворенням гомогенного розчину
7	Наявність у розчинах ВМС відносно великих гнучких макромолекул суттєво впливає на осмотичний тиск розчинів полімерів, що обчислюється за	A. Галлера B. Вант-Гоффа C. Доннана D. Ейнштейна E. Кірхгоффа	Через те, що гнучкість фрагментів макромолекул ВМС велика, одна макромолекула за впливом на осмотичний тиск еквівалентна декільком молекулам. Осмотичний тиск розчи-

	рівнянням:		нів полімерів вищий ніж потребує закон Вант-Гоффа і описується рівнянням Галлера: $P_{осм} = CRT + A \cdot C$, де A – константа, що залежить від природи полімеру і розчинника.
8	Високомолекулярні речовини (ВМР) широко використовують у фармацевції. Яка властивість істинних розчинів характерна для розчинів ВМР?	A. Термодинамічна стійкість B. Броунівський рух C. Наявність поверхні поділу D. Розсіювання світла E. Велика структурна в'язкість	Доведено, що стан полімерів має молекулярну форму та їх розчини термодинамічно стійкі. Як і істинні розчини вони гомогенні, рівноважні, зворотні. Їх властивості не змінюються в часі, але, щоб одержати рівноважний розчин ВМР, який не змінює своєї будови і властивостей, слід витримати його при даній температурі тривалий час.
9	Ізоелектрична точка глобуліну 6,4. При якому значенні pH буде відсутнім рух при електрофорезі?	A. 6,4 B. 6,0 C. 5,0 D. 7,0 E. 8,0	У ізоелектричному стані, тобто при $pH = 6,4$, у глобуліні число іонізованих основних груп дорівнює числу іонізованих кислотних груп. Електрична рухомість частинок дисперсної фази відсутня.
10	В клінічній практиці для фракціонування білків сироватки крові та інших біологічних рідин використовується метод висолювання. Які	A. Солі лужних металів B. Детергенти C. Солі важких металів D. Кислоти E. Луги	Під час додавання до агрегативно стійкого розчину ВМР великих кількостей електроліту (найчастіше солей лужних металів) спостерігається виділення ВМР із розчину,

	сполуки застосовуються для цієї мети?		тобто відбувається їх висолювання.
11	До якого електроду буде рухатися частинка білка при електрофорезі, якщо його ізоелектрична точка дорівнює 4,0, а рН становить 5,0?	A. До аноду B. До катоду C. До каломельного D. До хлорсрібного E. До платинового	Молекула білка неоднаково заряджається залежно від рН середовища. У середовищі, де концентрація іонів H^+ відповідає ІЕТ ($pH = IET$), кількість позитивних зарядів у молекулі білка дорівнює кількості негативних. Якщо $pH < IET$, іони H^+ приєднуються до іонів аміних груп, молекула білка заряджується позитивно. У середовищах, де $pH > IET$, молекула заряджається негативно. Таким чином, при $pH = 5$ частинка білка буде рухатися до позитивного електроду – до аноду
12	Синтетичні високомолекулярні сполуки контактних лінз набрякають у вологому середовищі очей. Набрякший матеріал лінз має певну кількість води. Це приклад такого виду набрякання:	A. Обмежене B. Необмежене C. Синтетичне D. Кінетичне E. Адгезійне	Обмеженим набуханням називається процес взаємодії полімеру з низькомолекулярною рідиною, обмежений стадією набухання (однобічний процес проникнення молекул розчинника у фазу полімеру). Самочинне розчинення полімеру не відбувається. Одна фаза є розчином низькомолекулярної рідини в полімері, а друга – чистою низькомолекулярною рі-

			диною. Ці фази розділені видимою поверхнею поділу і перебувають у рівновазі
13	Якщо кількість високомолекулярної речовини, що додана до золю, дуже мала, то можливе не підвищення, а зниження його стійкості. Це явище одержало назву:	A. Сенсibilізація B. Солюбілізація C. Взаємна коагуляція D. Колоїдний захист E. Звикання золів	Сенсibilізація – це зниження стійкості золю при додаванні дуже малої кількості високомолекулярної речовини. Сенсibilізацію можна пояснити нейтралізацією поверхневого заряду частинки протилежно зарядженим макроіоном або одночасною адсорбцією макроіона на кількох частинках
14	Ізоелектричну точку білків можна визначити за залежністю ступеня набрякання високомолекулярних сполук від рН. В області рН = ІЕТ ступінь набрякання білка:	A. Мінімальний B. Максимальний C. Складає 50 % від маси D. Перевищує 100 % від маси E. Дорівнює 100 % від маси	Ступінь набухання виражається кількістю рідини, що поглинається одиницею маси або об'єму полімеру. В зарядженому стані ланцюги білків мають витягнуту форму, а при рН = ІЕТ макромолекули нейтральні і згортаються в клубок. Внаслідок цього в ІЕТ гірше відбувається набухання і ступінь набрякання білку мінімальний
15	Ізоелектрична точка білка дорівнює 5,7. При якому значенні рН макроіон білка рухається до аноду?	A. 7,0 B. 5,0 C. 5,7 D. 4,0 E. 4,7	При рН = ІЕТ заряд молекули білку дорівнює 0, при рН > ІЕТ вона заряджається негативно, тому при рН = 7,0 макроіон білка рухається до аноду
16	Драглі - це	A. Переходу ліофобних	Драглі утворюються

	системи, які утворюються внаслідок:	<p>золів до еластичного стану.</p> <p>В. Переходу ліофобних золів до в'язко-дисперсного стану.</p> <p>С. Дії на розчини ВМР розчинів електролітів</p> <p>Д. Відділення дисперсної фази від дисперсійного середовища</p> <p>Д. Переходу розчинів полімерів до еластичної форми</p>	<p>внаслідок переходу розчинів полімерів до еластичного стану. Золі втрачають свою текучість з виникненням зв'язків між макромолекулами, внаслідок в системі з'являється просторова сітка</p>
17	Фармакопейним методом визначення молекулярної маси ВМР є:	<p>А. Віскозиметрія.</p> <p>В. Осмометрія.</p> <p>С. Потенціометрія.</p> <p>Д. Нефелометрія.</p> <p>Е. Кріометрія.</p>	<p>Фармакопейним методом визначення молекулярної маси ВМР є віскозиметрія. Залежність характеристичної в'язкості від природи полімеру описується узагальненим рівнянням Штаудінгера: $[\eta] = K \cdot M^\alpha$, де M – молекулярна маса полімеру, K – константа для полімергомологічного ряду в даному розчиннику. Величина α характеризує форму макромолекул в розчині і пов'язана з гнучкістю їх ланцюгів ($\alpha=0,5-1,0$). Для жорстких макромолекул $\alpha=1$</p>

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Фізична та колоїдна хімія: базовий підруч. для студ. вищ. фармац. навч. закл. (фармац. ф-тів) IV рівня акредитації / В. І. Кабачний, Л. Д. Грицан, Т. О. Томаровська та ін. ; за заг. ред. В. І. Кабачного. – 2-ге вид., перероб. та доп. – Харків : НФаУ : Золоті сторінки, 2015. – 432 с. – (Національний підручник).
2. Фізична і колоїдна хімія / В. І. Кабачний, Л. К. Осіпенко, Л. Д. Грицан та ін. – Х.: Прапор, Видавництво УкрФА, 1999. – 368 с.
3. Біофізична та колоїдна хімія / А. С. Мороз, Л. П. Яворська, Д. Д. Луцевич та ін.– Вінниця: НОВА КНИГА, 2007. – 600 с.
4. Евстратова К. И., Купина Н. А., Малахова Е. Е. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1990. – 487 с.
5. Лекції з колоїдної хімії : навч. посіб. для студ. вищ. фармац. 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.
6. Костржицький А. І., Калінков О. Ю., Тіщенко В. М., Берегова О. М. Фізична та колоїдна хімія. Навч. пос. – К.: Центр учбової літератури, 2008. – 496 с.
7. Навчальний посібник для самостійної підготовки студентів фармацевтичного факультету до ліцензійного тестового іспиту / Анісімов В. Ю. та ін. – ОНМУ, 2019. – 204 с.
8. Фармацевтична енциклопедія України.
<http://www.pharmencyclopedia.com.ua/>
9. Wolfram Alpha. <http://www.wolframalpha.com/>

Навчальне видання

Стрельцова Олена Олексіївна
Тимчук Алла Федорівна
Менчук Катерина Максимівна

КОЛОЇДНА ХІМІЯ

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК

для студентів спеціальності
226 «Фармація, промислова фармація»

В авторській редакції

Підп. до друку 27.10.2021. Формат 60x84/16.
Ум.-друк. арк. 7,44. Наклад 17 пр.
Зам. № 2328.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12, Україна
Тел.: (048) 723 28 39, e-mail: druk@onu.edu.ua