

*Handwritten signature*

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ  
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Кафедра медичної біології та хімії

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Проректор з науково-педагогічної  
роботи  
Едуард БУРЯЧКІВСЬКИЙ  
1 вересня 2024 р.



**МЕТОДИЧНА РОЗРОБКА**  
**ДО ЛЕКЦІЙ З НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ**

Факультет, курс **Фармацевтичний факультет, II-ий курс**  
Спеціальність **«226» Фармація. Промислова фармація.**  
Навчальна дисципліна **Фізична та колоїдна хімія**

**Затверджено:**  
Засіданням кафедри медичної біології та хімії  
Одеського національного медичного університету

Протокол № 1 від "26" серпня 2024р.

Завідувач кафедри *Genadiy Stepanov* **Геннадій СТЕПАНОВ**

## **Розробники:**

Доцент кафедри, к.х.н., доц. Ширікалова А.О.,  
доцент кафедри, к.х.н., доц. Бурдіна Я.Ф.,  
доцент кафедри, к.х.н. Грекова А.В.

## Лекція № 1

**Тема: Предмет та задачі фізичної та колоїдної хімії. Хімічна термодинаміка та біоенергетика. Основи термохімії.**

**Актуальність теми:** При проходженні біохімічних процесів тісно пов'язані між собою хімічні та фізичні явища, які вивчає фізична хімія. Вивчення курсу фізичної та колоїдної хімії дозволить майбутньому спеціалісту опанувати знання у галузі виготовлення, контролю якості та зберігання ліків, а також їх біотрансформації в організмі людини.

**Мета:** На підставі законів термодинаміки вивчити взаємоперетворення різних видів енергії в хімічних і фізико-хімічних процесах, застосовувати закони і принципи термохімічних розрахунків для формування цілісного підходу до вивчення хімічних і біологічних процесів.

**Основні поняття:** термодинамічна система, термодинамічний процес, фаза, компонент, термодинамічні параметри, функції стану системи, теплота, робота, внутрішня енергія, ентальпія.

### **План і організаційна структура лекції:**

1. Основні поняття та визначення хімічної термодинаміки
2. Форми обміну енергією: теплота та робота
3. Перший закон термодинаміки
4. Теплові ефекти хімічних реакцій. Основи термохімії.
5. Закон Гесса. Термохімічні розрахунки.

### **Зміст лекційного матеріалу (текст лекції)**

#### ***Основні поняття та визначення хімічної термодинаміки***

Термодинаміка історично виникла як вчення про теплові машини. У подальшому, коли з'ясувалося, що її основні положення мають принципове значення, термодинаміка сформувалася в окрему фундаментальну наукову дисципліну, яка вивчає взаємні перетворення теплоти, роботи і різних видів

енергії. Термодинаміка базується на експериментально встановлених законах – принципах термодинаміки.

Хімічна термодинаміка застосовує положення та закони загальної термодинаміки для вивчення хімічних явищ. Сьогодні застосування термодинамічних методів для дослідження хімічних реакцій допомагає виявити реакції у системі, що розглядаються, при заданих температурі, тиску та концентраціях, які можуть проходити спонтанно (тобто без затрат роботи ззовні), яка межа спонтанного їх проходження і як належить змінювати умови, щоб процес проходив у потрібних напрямку та ступені. На основі термодинамічних методів можна визначити також максимальну кількість роботи, яка може бути одержана від системи, або мінімальну кількість роботи, яку необхідно затратити ззовні для здійснення процесу. Разом з тим термодинамічні методи дозволяють визначити теплові ефекти різних процесів. Усе це має велике значення і для теоретичного дослідження, і для розв'язання задач прикладного характеру.

Одним із основних понять хімічної термодинаміки є поняття термодинамічної системи.

**Система** - це тіло або група тіл, які взаємодіють енергетично, і які уявно або фізично відділені від тіл, що їх оточують. Тіла, які оточують термодинамічну систему, називаються **зовнішнім, або навколишнім середовищем**.

Системи класифікують на ізольовані, закриті та відкриті.

**Ізольована система** не обмінюється з навколишнім середовищем ані речовиною, ані енергією.

**Закрита система** обмінюється з навколишнім середовищем тільки енергією.

**Відкрита система** обмінюється з навколишнім середовищем і речовиною, і енергією.

**Гомогенна система** - це система, всередині якої немає поверхонь, що відокремлюють одні частини системи від інших (суміші газів).

**Гетерогенна система** - це система, яка складається з двох або декількох частин, різних за фізичними властивостями або за хімічним складом та відмежованих поверхнями розподілу (лід та вода, рідина та її пара, дві рідини, які не змішуються).

**Фаза** - це гомогенна частина гетерогенної системи, яка має однаковий склад, фізичні та хімічні властивості, відокремлена від інших частин поверхнею поділу,

при переході через яку відбувається стрибкоподібне змінювання її властивостей. Фази бувають тверді, рідкі та газоподібні.

**Компонент термодинамічної системи** - це деяка речовина, що входить до системи, яку можна виділити із системи і яка може існувати у вільному стані.

Стан термодинамічної системи може визначатися сукупністю її фізичних та хімічних властивостей. Усі величини, які характеризують будь-яку властивість системи, що розглядається, називаються **термодинамічними параметрами**. Стан термодинамічної системи, яка складається з чистої речовини і перебуває в рівновазі, визначається параметрами  $P, V, T$ . Зв'язок між цими параметрами за відсутності силових полів у загальному вигляді описується рівнянням  $f(P, V, T)=0$ . Це рівняння називається **рівнянням стану**. Для визначення стану термодинамічної системи за відсутністю будь-якої дії з боку навколишнього середовища достатньо задати два параметри. Третій параметр може визначатися з рівняння стану. Задані параметри називаються **незалежними параметрами**.

Термодинамічна система за визначених умов може перейти у стан, який характеризується постійністю її параметрів за часом. Такий стан системи називається станом **рівноваги**.

Стан системи, у якому відсутня рівновага, називається **нерівноважним**.

Зміни стану термодинамічної системи, що пов'язані із змінами її параметрів, називаються **термодинамічним процесом**. Процес зміни стану системи може бути рівноважним і нерівноважним.

**Рівноважним** називається процес, який розглядається як безперервна низка рівноважних станів системи. В усіх частинах такої системи тиск, температура, питомий об'єм та інші фізичні властивості однакові. Процес, в якому система проходить через нерівноважні стани, називається **нерівноважним процесом**.

Термодинамічні процеси бувають **оборотними** та **необоротними**. **Оборотним** є рівноважний процес, якщо при проходженні його у зворотному напрямку система повертається у початковий стан і у навколишньому середовищі при цьому не відбувається ніяких змін.

Процеси, які не задовольняють цю умову, є **необоротними**. До них належать всі нерівноважні процеси, а також рівноважні процеси, які допускають оборотність, але зі зміною навколишнього середовища.

## **Внутрішня енергія**

Найважливішою характеристикою термодинамічної системи є її **внутрішня енергія (U)**, яка являє собою суму енергій поступального, обертального та коливального руху молекул, потенційної енергії сил взаємодії між молекулами, енергії внутрішньомолекулярної, внутрішньоатомної, внутрішньоядерної та інших видів енергії. Однак у поняття внутрішньої енергії не входить кінетична та потенційна енергія системи як цілого.

Внутрішня енергія є функцією стану системи.

**Функція стану системи** – це функція, зміна якої не залежить від шляху проходження процесу, а залежить лише від початкового та кінцевого станів системи, тобто

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

### Ентальпія

Інша термодинамічна функція, яка так само є функцією стану системи і має велике значення, це – **ентальпія (H)**, яка пов'язана із внутрішньою енергією співвідношенням

$$H=U+PV$$

### *Форми обміну енергією: теплота та робота*

У хімічній термодинаміці розглядаються два основних способи обміну енергією між системою і навколишнім середовищем: обмін енергією у вигляді теплоти і обмін енергією у вигляді роботи. Перший спосіб обміну енергією здійснюється при безпосередньому контакті тіл, які мають різну температуру. При цьому енергія передається від тіл з більшою температурою до тіл з меншою температурою.

**Теплота процесу** – це енергія, яка передається одним тілом іншому при їх взаємодії, що залежить тільки від температур цих тіл, і не пов'язана з перенесенням речовини. У термодинаміці прийнято енергію, одержану системою у формі теплоти, називати **підведеною теплотою** і вважати **позитивною**, а віддану – називати **відведеною** і вважати **негативною**.

Якщо термодинамічне тіло рухається у силовому полі або під дією зовнішнього тиску, воно повинно змінювати свій об'єм. Такий спосіб обміну енергією називається передачею енергії у **вигляді роботи**, а енергія, яка передається одним тілом іншому при їх взаємодії, яка не залежить від температури цих тіл і не пов'язана безпосередньо з перенесенням тепла від одного тіла до іншого, називається **роботою процесу**. Роботу прийнято вважати **позитивною**,

якщо вона здійснюється системою щодо навколишнього середовища, і **негативною**, якщо її здійснює навколишнє середовище щодо системи.

### ***Перший закон термодинаміки***

Перший закон термодинаміки являє собою постулат, який випливає з багатовікового досвіду людства. Існує декілька формулювань першого закону термодинаміки, які рівноцінні одне одному і впливають одне з одного. Перший закон термодинаміки безпосередньо пов'язаний з законом збереження енергії: в будь-якій ізольованій системі запас енергії залишається постійним. Звідси випливає закон еквівалентності різних форм енергії: різні форми енергії переходять одна в одну в суворо еквівалентній кількості.

***Перший закон термодинаміки можна сформулювати так: вічний двигун першого роду неможливий, тобто неможливо побудувати машину, яка виконувала б механічну роботу, не витрачаючи на це відповідної кількості енергії.***

Як уже зазначалося, система може обмінюватися енергією з навколишнім середовищем у формі теплоти і роботи. Досвід показує, що зміна внутрішньої енергії системи дорівнює алгебраїчній сумі цих двох величин, тобто для нескінченно малих змінювань

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta A$$

Знак “мінус” перед величиною роботи відповідає розглянутому правилу знаків. Вираз часто записують у вигляді

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta A$$

Ці обидва вирази є математичними формами першого закону термодинаміки, який можна сформулювати так:

**теплота, яка поглинається системою, витрачається на змінювання внутрішньої енергії та здійснення системою роботи.**

Для випадку, коли єдиним видом роботи, яку здійснює система, є робота сил розширення:

$$\Delta Q = \Delta U + P\Delta V$$

У термодинаміці важливе значення має властивість системи, яка одержала назву – теплоємність.

### ***Теплові ефекти хімічних реакцій***

#### ***Основи термохімії***

**Термохімією** називається розділ хімічної термодинаміки, в якому розглядається застосування першого закону для обчислення теплових ефектів

різних фізико-хімічних процесів: хімічних реакцій, фазових переходів, процесів кристалізації, розчинення тощо. У практиці найбільш вимогливими є термохімічні розрахунки теплового ефекту хімічної реакції.

**Тепловим ефектом хімічної реакції** називається кількість теплоти, яка виділяється (екзотермічні реакції) або поглинається (ендотермічні реакції) при незворотному проходженні реакції, коли єдиною роботою є тільки робота розширення.

Отже, для хімічних реакцій справедливе співвідношення першого закону термодинаміки:

$$\delta Q = dU + PdV$$

де Q – тепловий ефект хімічної реакції;  $\delta A = PdV$  – робота, яка здійснюється системою в ході реакції.

В термохімії користуються так званими термохімічними рівняннями. Це рівняння хімічних реакцій з обов'язковим наведенням величин теплових ефектів.

З огляду на те, що теплові ефекти реакцій залежать від агрегатного стану і кристалічної модифікації реагуючих речовин, в термохімічних рівняннях необхідно приводити відповідні вказівки.

З термохімічними рівняннями можна проводити різні математичні вправи (додавання, віднімання і т.д.). Такі ж математичні вправи здійснюють і з величинами теплових ефектів реакцій.

### ***Закон Гесса***

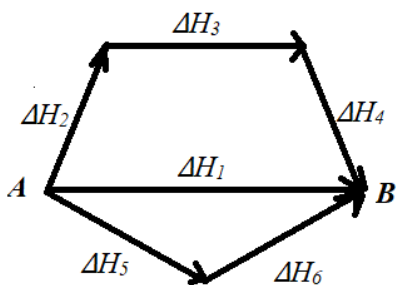
**Закон Гесса доводить, якщо із даних вихідних речовин можна різними шляхами отримати задані кінцеві продукти, то незалежно від шляху одержання, тобто від кількості та виду проміжних реакцій, сумарний тепловий ефект для всіх шляхів буде той самий.**

Іншими словами, **тепловий ефект хімічної реакції залежить тільки від виду і стану вихідних речовин та продуктів реакції і не залежить від шляху переходу.**

Перевіримо зміст закону Гесса на прикладах. Оскільки найчастіше хімічні реакції проходять при постійному тиску, будемо їх тепловий ефект характеризувати зміною ентальпії  $\Delta H$ .

Припустимо, що процес перетворення речовини А в речовину В проходить різними шляхами, зображеними схематично.





Схема, яка відображає закон Гесса

Сумарні теплові ефекти кожного шляху, згідно із законом Гесса, будуть рівні між собою:  $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = \Delta H_5 + \Delta H_6$ .

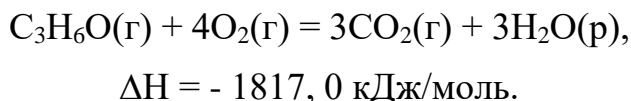
1. Прямою реакцією перетворення речовин А в речовини В із тепловим ефектом  $\Delta H_1$ .

2. Реакцією, яка складається з двох стадій з тепловими ефектами  $\Delta H_5$  і  $\Delta H_6$ .

3. Сукупністю реакцій із тепловими ефектами  $\Delta H_2$ ,  $\Delta H_3$ ,  $\Delta H_4$ .

Теплові ефекти хімічних реакції можуть бути виміряні й експериментально спеціальними приладами, які називаються **калориметрами**. Точні калориметричні вимірювання достатньо трудомісткі та потребують багато часу. Тому їх проводять тільки у випадках неможливості використання закону Гесса.

При написанні термохімічних рівнянь зазначають агрегатний стан реагентів і тепловий ефект реакції:



Такий запис означає, що в результаті реакції 1 моль газоподібного ацетону  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  з 4 моль газоподібного кисню одержують 3 моль газоподібного  $\text{CO}_2$  і 3 моль рідкої води. При цьому виділяється 1817,0 кДж теплоти на 1 моль ацетону.

Із закону Гесса випливають **висновки**, які мають велике практичне значення.

1. Тепловий ефект прямої реакції  $\Delta H_1$  дорівнює за величиною та протилежний за знаком тепловому ефекту зворотної реакції  $\Delta H_2$ , тобто  $\Delta H_1 = - \Delta H_2$  (

2. Якщо здійснюються дві реакції з різними початковими станами, результатом яких є однаковий кінцевий стан, то різниця між їх тепловими ефектами являє собою тепловий ефект переходу з одного початкового стану в інший.

Розглянемо класичний приклад визначення теплового ефекту перетворення графіту в алмаз за стандартних умов шляхом аналізу реакцій їх горіння:



**3. Якщо проходять дві реакції, які призводять із одного початкового стану до різних кінцевих станів, то різниця між їх тепловими ефектами є тепловим ефектом переходу із одного кінцевого стану в інший.**

Наприклад, реакція горіння водню з утворенням одного моля води:



Отже,

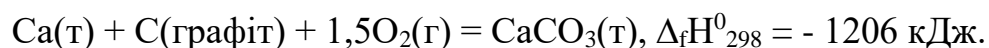


Ми отримуємо значення ентальпій плавлення, випарювання та сублімації води.

### *Термохімічні розрахунки*

**Закон Гесса дозволяє обчислити теплові ефекти процесів, для яких відсутні експериментальні дані. Це стосується не тільки хімічних реакцій, але й процесів розчинення, випарювання, сублімації, кристалізації та ін. При термохімічних розрахунках особливо значущі два види теплових ефектів: ентальпія утворення та ентальпія згоряння сполук.**

**Ентальпія утворення** сполуки є тепловим ефектом реакції утворення одного моля даної сполуки із простих речовин за стандартних умов. Наприклад, стандартна ентальпія утворення  $\Delta_f H$  карбонату кальцію – це тепловий ефект реакції



При цьому ентальпія утворення простих речовин ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{C}$  та ін.) дорівнює нулю, а ентальпії утворення більшості відомих речовин можна відшукати в довідниках.

За значною кількістю стандартних ентальпій утворення можна обчислити теплові ефекти багатьох хімічних реакцій. При цьому використовують правило, яке випливає із закону Гесса:

**Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці суми ентальпій утворення кінцевих речовин та суми ентальпій утворення вихідних речовин із урахуванням коефіцієнтів, що подані перед позначенням речовин у рівнянні реакції.**

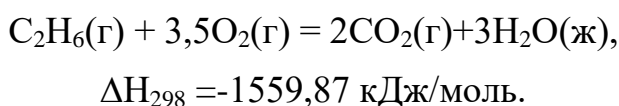
Нехай хімічна реакція проходить відповідно до рівняння



Тут  $a, b, c, d$  – коефіцієнти перед речовинами  $A, B, C, D$ . Тоді

$$\Delta H = (c\Delta_f H_c + d\Delta_f H_d) - (a\Delta_f H_a + b\Delta_f H_b). \quad (2.4)$$

Для наочності розглянемо конкретний приклад. Реакція горіння етану  $C_2H_6$  описується рівнянням



Обчислити ентальпію утворення етану, якщо відомі ентальпії утворення вуглекислого газу та води:

$$\Delta_f H_{298}(CO_2) = -393,51 \text{ кДж/моль}, \Delta_f H_{298}(H_2O) = -285,84 \text{ кДж/моль (табл.)}.$$

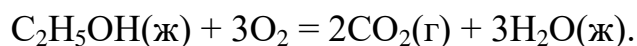
Відповідно до закону Гесса маємо:

$$\Delta H_{298} = 2\Delta_f H(CO_2) + 3\Delta_f H(H_2O) - \Delta_f H(C_2H_6).$$

$$\text{Звідси } \Delta_f H_{298}(C_2H_6) = 2\Delta_f H_{298}(CO_2) + 3\Delta_f H_{298}(H_2O) - \Delta H_{298} \text{ реакції}$$

$$\Delta_f H_{298}(C_2H_6) = 2(-393,51) + 3(-285,84) - (-1559,87) = -84,67 \text{ кДж/моль.}$$

**Ентальпія згорання сполуки** – це тепловий ефект реакції окиснення даної сполуки киснем за стандартних умов із утворенням вищих оксидів елементів, що входять до складу цієї сполуки. Наприклад, стандартна ентальпія згорання  $\Delta_c H$  етилового спирту – це тепловий ефект реакції



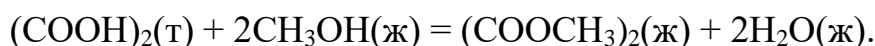
Продуктами згорання є  $CO_2, H_2O(g)$  або  $H_2O(ж), SO_3$  та інші. Якщо серед продуктів реакції, крім оксидів, наявні інші речовини (наприклад,  $N_2, HCl$ ), то це спеціально обумовлюється. Ентальпії згорання вищих оксидів та інших продуктів згорання, а також кисню слід брати за нуль. За допомогою ентальпій згорання можна також розрахувати теплові ефекти хімічних реакцій, використовуючи таке правило:

**тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці суми ентальпій згоряння вихідних речовин та сумі ентальпій згоряння продуктів реакції з урахуванням коефіцієнтів, що подані перед позначенням речовин у рівнянні реакції.**

Для наведеної в даному розділі абстрактної реакції

$$\Delta H = (a\Delta_c H_A + b\Delta_c H_B) - (c\Delta_c H_C + d\Delta_c H_D) \quad (2.5)$$

розрахуємо тепловий ефект реакції естерифікації щавлевої кислоти метиловим спиртом, яка проходить за стандартних умов:



У довіднику знаходимо значення стандартних ентальпій згоряння речовин:

$$\Delta_c H[(\text{COOH})_2] = -251,8 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_c H[(\text{CH}_3\text{OH})] = -727,6 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_c H[(\text{COOCH}_3)_2] = -1680,2 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_c H(\text{H}_2\text{O}) = 0.$$

$$\text{Звідси } \Delta H_{298} = -251,8 + 2(-727,6) - (-1680,2) = -26,8 \text{ кДж/моль}.$$

### **Питання для самоконтролю:**

1. Значення фізичної хімії для фармації і медицини.
2. Термодинамічна система та навколишнє середовище.
3. Стан системи. Термодинамічні параметри. Екстенсивні та інтенсивні властивості.
4. Термодинамічні процеси, самодовільні та не самодовільні, рівноважні та нерівноважні.
5. Перший закон термодинаміки. Внутрішня енергія як функція стану системи. Математичний вираз першого закону термодинаміки.
6. Закон Гесса як висновок першого закону термодинаміки. Практичне значення закону Гесса.
7. Ентальпія. Стандартні ентальпії утворення та згоряння речовин і їх застосування для визначення теплових ефектів хімічних і біохімічних реакцій.
8. Теплота і робота.

### **Список використаних джерел:**

1. Фізична та колоїдна хімія : базовий підручник для студ.вищ.фарм.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. – 432с. – (Національний підручник).

2. Медична хімія : підручник / В.О. Калібабчук, І.С. Чекман, В.І. Галинська та ін. ; за ред. В.О. Калібабчук. – К. : ВСВ «Медицина», 2019. – 336 с.

3. Медична хімія : підручник / В.П. Музиченко, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська ; за ред. Б.С. Зіменковського. – 3-є вид., випр. – К. : ВСВ «Медицина», 2018. – 496 с.

4. Миронович Л.М., Мардашко О.О. Медична хімія. - К.: Каравела, 2007. – 168 с.

5. Мороз А. С. Медична хімія : підручник для студ. вищих навч. мед. закл./ А. С. Мороз, Д. Д. Луцевич, Л. П. Яворська – Вид. 4 . – Вінниця : Нова книга, 2013. – 776 с.

6. Гомонай В. І. Медична хімія : підручник / В. І. Гомонай, С. С. Мільович – Вінниця : Нова книга, 2016. – 672 с.

7. Фізична та колоїдна хімія:підручник/Брускова Д.-М.Я., Кущевська Н.Ф., Малишев В.В. – К.:Університет «Україна», 2020. – 530 с.

8. Фізична та колоїдна хімія / С.О. Самойленко, Н.О. Отрошко, О.Ф. Аксьонова, О.В. Добровольська – Х.:Світ книг, 2018. – 340 с.

9. Колоїдна хімія:теорії і задачі:Навч. посібник. – Львів: «Магнолія 2006», 2019. –292 с.

10. Фізична хімія:теорія і задачі:Навч. посібник. 3-тє вид. перер. і допов. –Київ: Каравела, 2020. –415 с.

11. Волошинець В.А. Фізична хімія:Навчальний посібник / В.А. Волошинець, О.В. Решетняк. –Львів: Вид.Львівської політехніки, 2016. – 172 с.

12. Мchedlov-Петросян М.О. Колоїдна хімія: Підручник. 2-ге вид., випр.. і доп./ Мchedlov-Петросян М.О., Глазкова О.М., Лебідь В.І., Лебідь О.В., за ред.. проф.. М.О. Мchedlova-Петросяна. – Х:ХНУ ім.. В. Каразіна, 2012. –500 с.

13. Кононський В.І. Фізична та колоїдна хімія. – К.:Каравела, 2017. – 310с.

14. Яцков М.В., Буденкова Н.М., Міхіна О.І. Фізична та колоїдна хімія. Рівне:НУВГПМ, 2016. – 164 с.

15. Волошинець В.А. Фізична та колоїдна хімія. Фізико-хімія дисперсних систем та полімерів: навч. посіб./В.А. Волошинець. – 3-тє вид. перероб. і допов. – Львів: Видавництво «Львівська політехніка», 2017. –200 с.

## Лекція № 2

### **Тема Термодинамічні потенціали. Критерії можливості та напрямку перебігу термодинамічного процесу.**

**Актуальність теми:** Другий закон термодинаміки дозволяє передбачити напрямок протікання реакції в організмі за участю лікарських речовин, лежить в основі таких явищ, як адсорбція, екстракція, змочування, дозволяє прогнозувати шляхи досягнення максимального виходу при синтезі біологічно активних та лікарських речовин.

**Мета:** сформувати навички застосування термодинамічних функцій для оцінки направленості процесів в організмі; навчити розраховувати Теплові ефекти хімічних та біохімічні процесів; сформувати професійні уміння пояснювати енергетичне супряження в живих системах; засвоїти уміння самостійно використовувати знання для передбачення напрямку протікання реакції в організмі за участю лікарських речовин.

**Основні поняття:** *ентропія, ізохорно-ізоермічний потенціал, ізобарно-ізоермічний потенціал, енергія Гельмгольца, енергія Гіббса, самодовільний процес.*

### **План і організаційна структура лекції:**

1. Термодинамічні самодовільні та несамодовільні процеси
2. Формулювання другого закону термодинаміки
3. Ентропія, фізичний зміст і розмірність.
4. Статистичний характер другого закону термодинаміки.
5. Третій закон термодинаміки. Абсолютна і стандартна ентропії речовин.
6. Характеристичні функції. Термодинамічні потенціали та їх застосування для визначення можливості, напрямку і границі проходження спонтанних фізико-хімічних і біологічних процесів.

7. Рівняння Гіббса-Гельмгольца, його аналіз і практичне застосування.

## **Зміст лекційного матеріалу (текст лекції)**

### ***Термодинамічні самовільні та несамовільні процеси***

Усі процеси, які можна уявити, поділяються на **самовільні, несамовільні та рівноважні**. У природі, що нас оточує, постійно спостерігається самодовільне, одностороннє проходження природних процесів. Так, теплота завжди переходить від більш нагрітого тіла до менш нагрітого, рідина завжди прагне зайняти найнижчий рівень, гази прагнуть завжди розширитися тощо. І ці процеси самодовільно проходять доти, поки у системі не встановиться рівновага. Експериментально доведено, що самодовільного проходження цих процесів у зворотному напрямку не відбувається, тобто вони є незворотними.

Процеси, зворотні **самовільним**, називаються **несамовільними**. Вони можуть проходити лише при витрачанні енергії ззовні або у поєднанні з самодовільними процесами всередині системи. Система в результаті несамодовільного процесу віддаляється від стану рівноваги.

Перший закон термодинаміки не дозволяє передбачити, чи буде процес **самовільним** або **несамовільним**. Так, самодовільний перехід теплоти від холодного тіла до гарячого не суперечить першому закону термодинаміки. Йому не суперечать і такі процеси, як самодовільне розподілення розчину на складові його речовини або самодовільне стиснення газів.

На запитання, буде проходити чи ні даний процес, наприклад хімічна реакція, самодовільно, якими параметрами буде характеризуватися система, коли перейде у стан термодинамічної рівноваги, можна отримати відповідь за допомогою **другого закону термодинаміки**.

### ***Формулювання другого закону термодинаміки***

Перший закон термодинаміки дає кількісну характеристику зміни енергії системи в різних процесах. Однак з нього не можна зробити висновок про можливість процесу і його напрямку.

**Можливість, напрямок і межі протікання** самодовільного процесу визначає другий закон термодинаміки.

Другий закон термодинаміки, як і перший, є результатом узагальнення багатоміліонного людського досвіду. Існують різні формулювання другого закону, проте всі вони визначають напрямки мимовільних процесів:

*Теплота не може мимовільно переходити від холодного тіла до гарячого (постулат Клаузіуса).*

*Процес, єдиним результатом якого є перетворення теплоти в роботу, неможливий (постулат Томсона).*

*Не можна побудувати машину періодичної дії, яка б, тільки охолоджувала тепловий резервуар і здійснювала роботу (перший постулат Планка).*

*Будь-яка форма енергії може повністю перетворитися в теплоту, але теплота перетворюється в інші види енергії лише частково (другий постулат Планка).*

У 1824 році С. Карно, досліджуючи умови перетворення теплоти в роботу, зробив висновок, що в теплових машинах теплота, отримана від тепловіддатника, не може повністю перетворитися в роботу, частина її передається холодильнику.

Розглянемо роботу теплової машини, представлену на схемі:



Робота такої машини полягає не тільки в отриманні теплоти  $Q_1$  від нагрівача і здійсненні роботи  $W$ , але і в передачі деякої кількості теплоти  $Q_2$  холодильника, тобто теплоприймачу з більш низькою температурою ( $T_2 < T_1$ ).

Відношення кількості виконаної роботи  $W$  до кількості теплоти, отриманої робочим тілом від тепловіддатника, називається термодинамічним коефіцієнтом корисної дії  $\eta$  (к.к.д.):

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad \text{чи} \quad \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (1)$$

Отже,



*Максимальне значення коефіцієнта корисної дії теплової машини не залежить від природи тіла і речовин, що беруть участь в роботі машини, а залежить лише від температури тепловіддатнику і теплоприймача.*

Другий закон термодинаміки можна ще сформулювати так (формулювання В. Оствальда): «**Вічний двигун другого роду неможливий**». Під вічним двигуном другого роду розуміють періодично діючу машину, що перетворює всю теплоту в роботу.

### **Ентропія, фізичний зміст і розмірність**

Ставлення теплоти процесу до абсолютної температури, при якій відбувається процес, називається наведеною теплотою процесу. Тоді вираз (1) слід розглядати як деяку закономірність, згідно з якою сума наведених теплот оборотного термодинамічного циклу (циклу Карно) дорівнює нулю.

Для нескінченно малого циклу Карно наведена теплота дорівнює:

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (2)$$

Будь який оборотний тепловий процес можна розділити на нескінченно велике число елементарних циклів Карно. Тоді алгебраїчна сума наведених теплот для і-елементарних циклів також дорівнює 0:

$$\sum_i \frac{\delta Q_i}{T} = 0. \quad (3)$$

З теорії інтегралів відомо, що якщо інтеграл по замкнутому контуру дорівнює нулю, то підінтегральний вираз є повним диференціалом функції стану системи. Ця функція стану була введена в термодинаміку Р. Клаузіусом і названа ентропією (S).

Отже:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (4)$$

Ентропія – **функція стану**, тому її зміна не залежить від шляху процесу, а визначається тільки початковим і кінцевим станами системи.

Математичний вираз для оборотних і необоротних процесів можна записати у вигляді:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (5)$$

Рівняння (5) є **аналітичним виразом** другого закону термодинаміки.

За фізичним змістом ентропія - це кількість зв'язаної енергії, віднесена до одного градуса:

$$S = \frac{q}{T}.$$

Пов'язана енергія - це та частина внутрішньої енергії, яка не може бути перетворена в корисну роботу:

$$U = F + q,$$

де  $q$  – зв'язана енергія;  $F$  – вільна енергія, за рахунок якої можна виконати роботу.

Ентропія є екстенсивним властивістю системи і виражається в Дж/(моль·К).

Співвідношення (5) приводить до висновку, що в адіабатичних процесах ( $\delta Q = 0$ )

$$dS \geq 0. \quad (6)$$

Отже ентропія ізольованої системи в оборотних процесах не змінюється ( $S_2 = S_1$ ), а в необоротних (мимовільних) - збільшується ( $S_2 > S_1$ ).

При цьому мимовільний процес протікає до тих пір, поки система не перейде в рівноважний стан, в якому ентропія досягає максимуму.

Таким чином,

*в ізольованих системах, для яких  $V = \text{const}$  і  $U = \text{const}$ , напрямком протікання самовільних процесів визначається зміною ентропії.*

Для випадку, коли  $V$  і  $p$  не змінюються, а змінюється тільки температура, наприклад, при нагріванні твердого тіла або рідини, кожне з двох останніх виразів дає рівняння:

$$S_2 - S_1 = \frac{Q}{T}, \quad (7)$$

де  $Q$  – теплота, а  $T$  – температура фазового перетворення.

### **Статистичний характер другого закону термодинаміки.**

Другий закон термодинаміки, на відміну від першого, не є абсолютним, а носить статистичний характер, тобто застосовується для систем, що складаються з великої кількості частинок.

Розглядаючи зміни ентропії в різних мимовільних процесах, можна помітити, що її збільшення супроводжується зростанням хаотичності молекулярного стану

речовини. Отже, ентропія є функцією невпорядкованості (хаотичності) руху безлічі молекул, тобто має статичний характер. Хаотичний стан здійснюється великим числом способів, отже, є більш імовірним. Кількісно хаотичність оцінюється термодинамічної ймовірністю.

У статистичній термодинаміці кожному стану відповідає певна **термодинамічна ймовірність**.

Розглянемо поняття термодинамічної ймовірності.

Одне і те ж термодинамічний стан даної систем, що характеризує тиском, об'ємом і температурою, може відповідати різним положенням молекул в просторі і різним розподілом енергії між ними, тобто дане макростан системи може бути здійснено великим числом мікростанів. **Число мікростанів, які відповідають цьому макростану системи, називається термодинамічної ймовірністю**. На відміну від математичної ймовірності, що дорівнює відношенню числа сприятливих подій до загальної кількості можливих подій, а тому завжди меншою одиниці, термодинамічна ймовірність зазвичай є дуже великою величиною. Розглянемо ізольовану систему, в якій протікає мимовільний процес в напрямку встановлення стану рівноваги. Класична термодинаміка стверджує, що ентропія системи буде збільшуватися. З точки зору статистичної термодинаміки цей процес супроводжується зростанням термодинамічної ймовірності. У стані рівноваги ці величини досягають максимального значення. Очевидно, що ентропія і ймовірність повинні бути пов'язані між собою. Кількісна залежність між ентропією і термодинамічної ймовірністю стану системи виражаються рівнянням Больцмана:

$$S = k \ln W, \quad (8)$$

де  $W$  – термодинамічна ймовірність стану системи;

$k$  – стала Больцмана ( $k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.31}{6.02 \cdot 10^{23}} = 1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К).

Таким чином, з рівняння випливає, що зростання ентропії в мимовільних процесах відповідає переходу системи до стану з більшою ймовірністю. Тому другий закон термодинаміки можна розглядати як **закон ймовірності для систем, що складаються з безлічі молекул**. У цьому полягає статистичний характер другого закону термодинаміки.

### *Третій закон термодинаміки.*

#### *Абсолютна і стандартна ентропії речовин*

У попередньому розділі були отримані вирази для розрахунку зміни ентропії в різних процесах. Щоб визначити абсолютне значення ентропії, необхідно знати ентропію при якихось певних умов.

У 1906 році в результаті узагальнення великого експериментального матеріалу Нернстом було висловлено твердження, що **поблизу абсолютного нуля всі процеси протікають без зміни ентропії**, яке отримало назву теплової теореми Нернста і є одним з виразів третього закону термодинаміки.

Пізніше, в 1912 році М. Планк, базуючись на тому, що ентропія - міра впорядкованості системи, сформулював постулат, який отримав назву третього закону термодинаміки:

***Ентропія правильно утвореного кристалу чистої речовини при абсолютному нулі дорівнює нулю:***

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0.$$

Постулат Планка обґрунтовується статистичної термодинаміки. Частинки, які утворюють правильний кристал індивідуальної речовини, можуть бути розміщені єдино можливим чином. Така ймовірність стану дорівнює одиниці.

Тоді ентропія в відповідності з рівнянням Больцмана повинна дорівнювати нулю:

$$S_0 = k \ln W = k \ln 1 = 0.$$

Зміна ентропії речовини  $\Delta S$  при переході від нуля до деякої температури  $T$  дорівнює

$$\Delta S = S_T - S_0,$$

але  $S_0 = 0$ , отже,

$$S_T = \Delta S. \quad (9)$$

Таким чином, визначення абсолютної ентропії  $S_T$  зводиться до розрахунку зміни ентропії, яке можна обчислити за рівнянням (1.31 - 1.34). Для таких розрахунків потрібно мати дані про теплоємності речовини, починаючи з можливо більш низької температури, а також знати теплоти фазових перетворень.

Абсолютна ентропія, знайдена для умов:  $T = 298 \text{ К}$  и  $p = 101,3 \text{ кПа}$ , називається стандартною і приводиться в довідниках. За допомогою табличних значень розраховують зміна ентропії для різних реакцій:

$$\Delta S^0 = \sum v_i S^0_{(прод)} - \sum v_i S^0_{(поч)}. \quad (10)$$

### *Характеристичні функції.*

#### *Термодинамічні потенціали та їх застосування для визначення можливості, напрямку і границі проходження самовільних фізико-хімічних і біологічних процесів*

За зміною ентропії можна визначити напрямок межі протікання самовільного процесу тільки в ізольованих системах. Однак на практиці доводиться мати справу і з іншими системами. Для характеристики протікання процесів в цих системах були введені інші термодинамічні функції. Розглянемо деякі з них.

Об'єднавши рівняння першого і другого законів термодинаміки, отримаємо:

$$\delta A \leq TdS - dU. \quad (11)$$

Для рівноважного процесу:

$$\delta A = TdS - dU. \quad (12)$$

або

$$A = T(U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2).$$

Вводимо позначення

$$U - TS = F, \quad (13)$$

Тоді:  $A = -\Delta F$ .

У загальному випадку робота складається з роботи розширення  $p\Delta V$  і корисної роботи  $W$ , отже

$$A = p\Delta V + A' \quad (14)$$

При  $V = const$ :

$$A = A' = (-\Delta F)_{T,V}. \quad (15)$$

Таким чином,

*при постійних  $T$  і  $V$  максимальна корисна робота дорівнює зміні функції стану  $F$ . Така функція називається термодинамічним потенціалом.*

Функція  $F = U - TS$  – це ізохорно - ізотермічний потенціал, її називають також вільної енергією, або енергією Гельмгольца.

Повний диференціал функції  $F$  дорівнює:

$$dF = dU - TdS - SdT,$$

Якщо відбувається тільки робота розширення ( $\delta A = pdV$ ), то:

$$dF = -SdT - pdV. \quad (16)$$

Цей вислів є повним диференціалом функції  $F$  при змінних  $T$  і  $V$ .

$$dF = \left(\frac{\delta F}{\delta T}\right)_V dT + \left(\frac{\delta F}{\delta V}\right)_T dV. \quad (17)$$

Отже,

**приватні похідні функції  $F$  в явній формі характеризує систему. Така функція називається характеристичною.**

Вважаючи  $T = const$  і  $V = const$ , з рівняння (1.43) отримаємо:

$$(dF)_{T,V} = 0.$$

Таким чином, в оборотних процесах при постійних  $T$  і  $V$  енергія Гельмгольца не змінюється.

Для необоротних процесів, враховуючи (1.38), маємо:

$$(dF)_{T,V} < 0.$$

В загальному випадку:

$$(dF)_{T,V} \leq 0. \quad (18)$$

Отже,

**в самовільних (необоротних) ізохорно - ізотермічних процесах енергія Гельмгольца зменшується, стану рівноваги відповідає  $dF = 0$  і  $F = F_{min}$  - вільна енергія приймає мінімальне значення (сумісний з даними  $V$  і  $T$ ).**

Отже, енергія Гельмгольца - критерій напрямку процесу при постійних  $T$  і  $V$ .

Слід зазначити, що  $T$  і  $V$  - легко вимірювані параметри, тобто функція  $F$  - практично зручніший критерій напрямку процесів, ніж ентропія, для якої повинні виконуватися умови сталості внутрішнього енергії і об'єму.

Рівняння для вільної енергії при постійному тиску має вигляд:

$$G = H - TS = U + pV - TS, \quad (19)$$

де  $G$  - **ізобарно - ізотермічний потенціал, або енергія Гіббса.**

Повний диференціал цієї функції при змінних  $T$  і  $p$  дорівнює:

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

або

$$dG = -\delta A + pdV + Vdp - SdT.$$

При постійних  $T$  і  $p$ :

$$dG = -\delta A$$

або

$$A' = (-\Delta G)_{T,p}. \quad (20)$$

Отже,

**Максимальна корисна робота в ізобарно - ізоермічних процесах дорівнює зменшенню енергії Гіббса. Таким чином, енергія Гіббса - термодинамічний потенціал.**

При відсутності всіх видів роботи, крім роботи розширення

$$dG = -SdT + Vdp. \quad (21)$$

Через приватні похідні:

$$dG = \left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_p dT + \left(\frac{\delta G}{\delta p}\right)_T dp. \quad (22)$$

**Таким чином, енергія Гіббса - характеристична функція.**

$$\text{При постійних } T \text{ і } p: \quad (dG)_{T,p} \leq 0. \quad (23)$$

**У мимовільних процесах при постійних  $T$  і  $p$  енергія Гіббса зменшується і в стані рівноваги досягає мінімального значення. Енергія Гіббса - критерій напрямку процесу при постійних  $T$  і  $p$ .**

Існують і інші характеристичні функції:

$$U = f(S, V), \quad H = f(S, p), \quad S = f(V, U).$$

Функції  $U$  і  $H$  також є термодинамічним потенціалом, бо їх зменшення при відповідних постійних дорівнює максимальній корисній роботі.

Однак з усіх характеристичних функцій найбільше значення мають енергія Гіббса  $G$  і енергія Гельмгольца  $F$ , так як хімічні процеси протікають при постійних  $T$  і  $p$  або  $T$  і  $P$ .

**Рівняння Гіббса-Гельмгольца, його аналіз і практичне застосування**

Як зазначено вище,

$$F = U - TS, \quad \text{а} \quad \left(\frac{\delta F}{\delta T}\right)_V = -S,$$

отже,

$$F = U + T \left(\frac{\delta F}{\delta T}\right)_V. \quad (24)$$

Аналогічно:

$$G = H + T \left( \frac{\delta G}{\delta T} \right)_p. \quad (25)$$

Рівняння (24) і (25) характеризують запас вільної енергії системи в ізотермічних умовах.

Для зміни термодинамічних потенціалів отримуємо вирази:

$$\Delta F = \Delta U + T \left( \frac{\delta \Delta F}{\delta T} \right)_v. \quad (26)$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left( \frac{\delta \Delta G}{\delta T} \right)_p. \quad (27)$$

Останні рівняння дозволяють зв'язати  $\Delta G$  або  $\Delta F$  з тепловими ефектами  $\Delta H$  і  $\Delta U$ , використовуючи в явному вигляді ентропію.

Рівняння (26) - (27) називають рівняннями Гіббса - Гельмгольца.

Для розрахунку зміни функцій Гіббса і Гельмгольца в результаті хімічних реакцій найчастіше застосовують рівняння Гіббса - Гельмгольца у вигляді:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, \quad (28)$$

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S. \quad (29)$$

Для обчислень за останніми рівняннями використовують табличні значення стандартних ентальпій утворення та згоряння речовин, а також їх абсолютних ентропій

*Другий закон термодинаміки дозволяє передбачити напрямок протікання реакції в організмі за участю лікарської речовини. Цей же закон лежить в основі таких явищ, як адсорбція, екстракція, змочування, важливих для життєдіяльності людського організму, тісно пов'язаних з механізмом дії лікарських речовин.*

#### **Питання для самоконтролю:**

1. Наведіть формулювання другого закону термодинаміки.
2. Запишіть математичний вираз другого закону термодинаміки.
3. У чому полягає фізичний сенс ентропії?
4. Яке значення має третій закон термодинаміки?
5. Що таке характеристичні функції?
6. У якому із процесів при оборотному їх перебігу не відбувається зміна ентропії системи?

#### **Список використаних джерел:**



1. Фізична та колоїдна хімія : базовий підручник для студ.вищ.фарм.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. – 432с. – (Національний підручник).
2. Медична хімія : підручник / В.О. Калібабчук, І.С. Чекман, В.І. Галинська та ін. ; за ред. В.О. Калібабчук. – К. : ВСВ «Медицина», 2019. – 336 с.
3. Медична хімія : підручник / В.П. Музиченко, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська ; за ред. Б.С. Зіменковського. – 3-є вид., випр. – К. : ВСВ «Медицина», 2018. – 496 с.
4. Миронович Л.М., Мардашко О.О. Медична хімія. - К.: Каравела, 2007. – 168 с.
5. Мороз А. С. Медична хімія : підручник для студ. вищих навч. мед. закл./ А. С. Мороз, Д. Д. Луцевич, Л. П. Яворська – Вид. 4 . – Вінниця : Нова книга, 2013. – 776 с.
6. Гомонай В. І. Медична хімія : підручник / В. І. Гомонай, С. С. Мільович – Вінниця : Нова книга, 2016. – 672 с.
7. Фізична та колоїдна хімія:підручник/Брускова Д.-М.Я., Кущевська Н.Ф., Малишев В.В. – К.:Університет «Україна», 2020. – 530 с.
8. Фізична та колоїдна хімія / С.О. Самойленко, Н.О. Отрошко, О.Ф. Аксьонова, О.В. Добровольська – Х.:Світ книг, 2018. – 340 с.
9. Колоїдна хімія:теорії і задачі:Навч. посібник. – Львів: «Магнолія 2006», 2019. –292 с.
10. Фізична хімія:теорія і задачі:Навч. посібник. 3-тє вид. перер. і допов. –Київ: Каравела, 2020. –415 с.
11. Волошинець В.А. Фізична хімія:Навчальний посібник / В.А. Волошинець, О.В. Решетняк. –Львів: Вид.Львівської політехніки, 2016. – 172 с.
12. Мчедлов-Петросян М.О. Колоїдна хімія: Підручник. 2-ге вид., випр.. і доп./ Мчедлов-Петросян М.О., Глазкова О.М., Лебідь В.І., Лебідь О.В., за ред.. проф.. М.О. Мчедлова-Петросяна. – Х:ХНУ ім.. В. Каразіна, 2012. –500 с.
13. Кононський В.І. Фізична та колоїдна хімія. – К.:Каравела, 2017. – 310с.
14. Яцков М.В., Буденкова Н.М., Міхіна О.І. Фізична та колоїдна хімія. Рівне:НУВГПМ, 2016. – 164 с.

15. Волошинець В.А. Фізична та колоїдна хімія. Фізико-хімія дисперсних систем та полімерів: навч. посіб./В.А. Волошинець. – 3-тє вид. перероб. і допов. – Львів: Видавництво «Львівська політехніка», 2017. –200 с.

## Лекція № 3

### Тема: Основи хімічної кінетики. Термодинаміка хімічної рівноваги

**Актуальність теми:** Хімічна кінетика як наука про хімічний процес та швидкість його протікання дає нам не лише кількісні дані, що характеризують ту чи іншу реакцію, але дозволяє розуміти механізм реакції, аналізувати умови утворення та розчинення осадів, наприклад, утворення каменів у нирках (нефрокальциноз) або жовчному міхурі (жовчокам'яна хвороба).

Вплив різних факторів (концентрації речовин, тиску, температури) може зміщувати стан рівноваги. Дослідження залежності швидкості реакції та стану рівноваги від різних факторів дає можливість раціоналізувати технологічні процеси хімічних та фармацевтичних виробництв.

**Мета:** ознайомитися з найважливішими поняттями та законами хімічної кінетики; аналізувати вплив різних факторів (концентрація, тиск, температура) на швидкість хімічної реакції, на стан хімічної рівноваги; класифікувати типи хімічних процесів за кінетичною ознакою; навчитися визначати частковий та загальний порядок реакції, знати особливості перебігу оборотних процесів;

**Основні поняття:** швидкість хімічної реакції, молекулярність, порядок реакції, механізм реакції, складні реакції, оборотні реакції, закон дії мас, хімічна рівновага, термодинамічна рівновага, константа рівноваги.

#### План і організаційна структура лекції:

1. Основні поняття хімічної кінетики
2. Швидкість хімічної реакції
3. Залежність швидкості реакції від концентрації реагентів.
4. Кінетика простих реакцій. Порядок реакції.

5. Методи визначення порядку реакції
6. Складні реакції. Паралельні, послідовні, супряжні, ланцюгові, фотохімічні, оборотні.
7. Закон дії мас, Хімічна рівновага. Константа рівноваги.
8. Рівняння ізотерми хімічної реакції. Хімічна спорідненість
9. Залежність константи рівноваги від температури, тиску,
10. Принцип Ле Шательє. Чинники, що впливають на зміщення хімічної рівноваги.

## Зміст лекційного матеріалу (текст лекції)

### *Основні задачі хімічної кінетики*

**Хімічна кінетика** – це розділ хімії, який вивчає швидкість та механізм перебігу реакцій.

Отже, хімічна кінетика вирішує дві конкретні задачі:

1 визначення **механізму реакції**, тобто встановлення елементарних стадій процесу і послідовності їх протікання;

2 кількісний опис хімічної реакції, а саме: встановлення суворих співвідношень, що дають можливість обчислювати змінення кількості вихідних реагентів і продуктів протягом перебігу реакції.

**Молекулярність** визначається числом молекул, які беруть участь у так званому **елементарному акті** – одиничному акті взаємодії або перетворення частинок, внаслідок чого утворюються нові частинки продуктів реакції чи проміжних сполук.

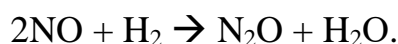
**Мономолекулярними** називаються реакції, в яких елементарним актом є перетворення однієї молекули. Наприклад:



**Бімолекулярні** – це такі реакції, елементарний акт у яких здійснюється при змінненні двох молекул:



У **тримолекулярних** реакціях елементарний акт здійснюється при одномоментному зіткненні трьох молекул:



Доведено, що одномоментне зіткнення більш, ніж трьох молекул практично неможливе. Наявність у рівнянні хімічної реакції великих стехіометричних коефіцієнтів (коли їх сума перебільшує 3) однозначно вказує на складний механізм реакції, що містить певну кількість елементарних актів.

### ***Швидкість хімічної реакції***

Швидкість хімічної реакції характеризує інтенсивність хімічного процесу, тобто кількість елементарних актів взаємодії або розкладання частинок протягом певного часу.

Розглядаючи питання хімічної кінетики, необхідно розрізнявати **гомогенні реакції**, які протікають в одній фазі і відбуваються одночасно в усьому об'ємі системи, і **гетерогенні реакції**, перебіг яких можливий лише на поверхні поділу фаз.

**Швидкістю гомогенної реакції називається кількість речовини, що вступає в реакцію чи утворюється внаслідок реакції за одиницю часу в одиниці реакційного об'єму.**

### ***Залежність швидкості реакції від концентрації реагентів***

Будь-яка реакція може здійснюватися тільки за умов зіткнення молекул реагуючих речовин, тому швидкість реакції насамперед залежить від числа зіткнень, яке пропорційне концентрації реагентів. Ця закономірність була встановлена Гульдбергом і Вааге (1867 р.) і одержала назву **закону діючих мас**, який був сформульований таким чином:

*швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у ступенях, які дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам, що стоять перед формулами відповідних речовин у рівнянні реакції.*

Математичний вираз закону діючих мас для реакції



має вигляд:

$$v = k C_A^a \cdot C_B^b = k [A]^a \cdot [B]^b$$

де квадратні дужки позначають рівноважну концентрацію,  $k$  – константа швидкості, яка не залежить від концентрації реагентів, але залежить від їх природи і температури. Із рівняння маємо, що при концентраціях  $C_A = C_B = 1$  моль/л, константа швидкості чисельно дорівнює швидкості реакції. Отже, при постійній температурі константа швидкості має сталу величину і характеризує природу реагуючих речовин.

**Порядок реакції** – це важлива кінетична характеристика. Для визначення загального порядку реакції необхідно встановити порядок реакції по кожному реагенту. Сума порядків реакції з кожного реагенту дає загальний порядок.

**Порядок реакції за реагентом** – це експериментально визначена величина, що дорівнює показнику ступеня, в який необхідно піднести концентрацію даного реагенту, щоб теоретично розрахована швидкість реакції дорівнювала встановленій практично.

З урахуванням цього можна уточнити формулювання **закону діючих мас**:  
**швидкість реакції пропорційна добутку концентрацій реагентів у ступенях, що дорівнюють частинним порядкам реакцій за реагентами.**

Реакції можуть мати різні порядки, у тому числі й дробові. Якщо **порядок реакції нульовий**, швидкість не залежить від концентрації реагуючих речовин,  $\vartheta = \text{const}$ .

Швидкість реакції **першого порядку** характеризується кінетичним рівнянням

$$\vartheta = kc$$

і залежить від концентрації лише одного реагента. До таких реакцій належать дисоціація або розкладання молекул:



### Кінетика простих реакцій

#### **Період напівперетворення**

Ще однією кінетичною характеристикою реакції є **період напівперетворення**  $\tau_{1/2}$  – час, за який концентрація вихідної речовини зменшується вдвічі.

**Період напівперетворення** є кількісною характеристикою зміни концентрації радіонуклідів або пестицидів та інших речовин у навколишньому середовищі, хімії та медицині для прогнозування визначення складу реакційної суміші у будь-який момент часу. У фармації цю величину використовують визначення терміну придатності лікарських засобів, а у медичній практиці користуються періодом біологічного напіврозпаду  $\tau_{1/2}$ . Важливо, що період напіврозпаду варіюється між різними типами реакцій табл. 2.

## Період напіврозпаду для різних типів реакцій

Реакції	нульовий порядок	перший порядок	другий порядок
Час напівперетворення	$t_{(1/2)} = \frac{[A]_0}{2k}$	$t_{(1/2)} = \ln 2/k$	$t_{(1/2)} = \frac{1}{k[A]_0}$

**Період біологічного напіврозпаду  $\tau_{1/2}$**  – характеризує проміжок часу, протягом якого концентрація лікарського засобу в крові зменшується навпів.

У більшості випадків прості реакції - це стадії складних хімічних процесів. Розглянемо реакції, котрим молекулярність і порядок збігаються і дорівнюють одиниці, двом, трьом. Найчастіше зустрічаються реакції першого та другого порядків.

## Реакції першого та другого порядку

Швидкість реакції першого порядку

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc. \quad (1)$$

Одержуємо рівняння залежності поточної концентрації від часу:

$$\ln c = -kt + \ln c_0. \quad (2)$$

Це лінійне рівняння в координатах  $\ln c - t$ , значення  $k$  чисельно дорівнює тангенсу кута нахилу прямого, взятого з протилежним знаком:  $k = -\operatorname{tg} \alpha$ .

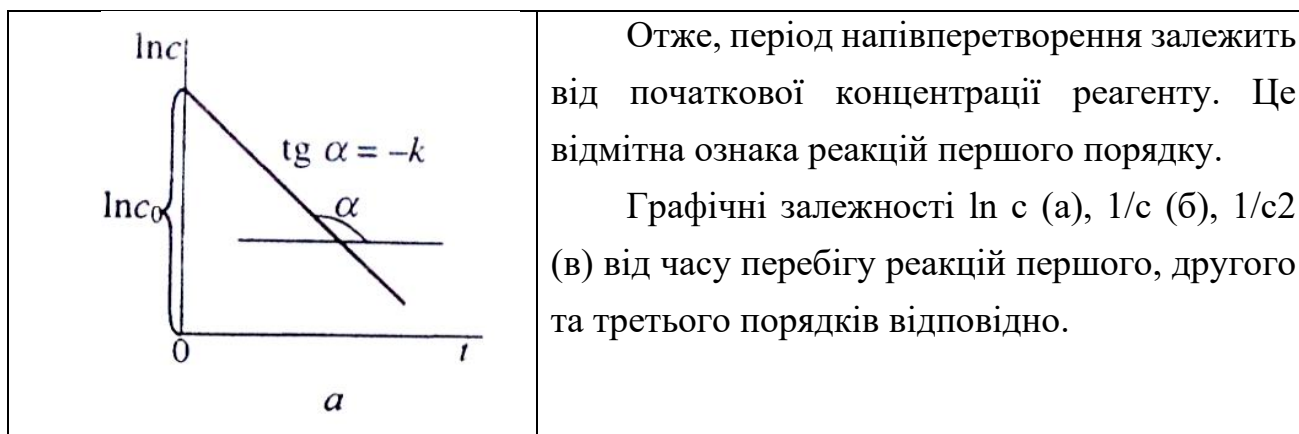
для розрахунку  $k$  застосовуємо формулу:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}. \quad (3)$$

Розмір константи швидкості  $[k] = t^{-1}$  (сек<sup>-1</sup>, мін<sup>-1</sup> і т.д.).

При зменшенні початкової концентрації реагенту вдвічі, тобто до значення  $c = \frac{c_0}{2}$ , з рівняння (1.5) одержуємо величину  $t_{1/2}$  – **період напівперетворення (напівреакції)**:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}. \quad (4)$$



### Реакції другого порядку

Для реакцій другого порядку:

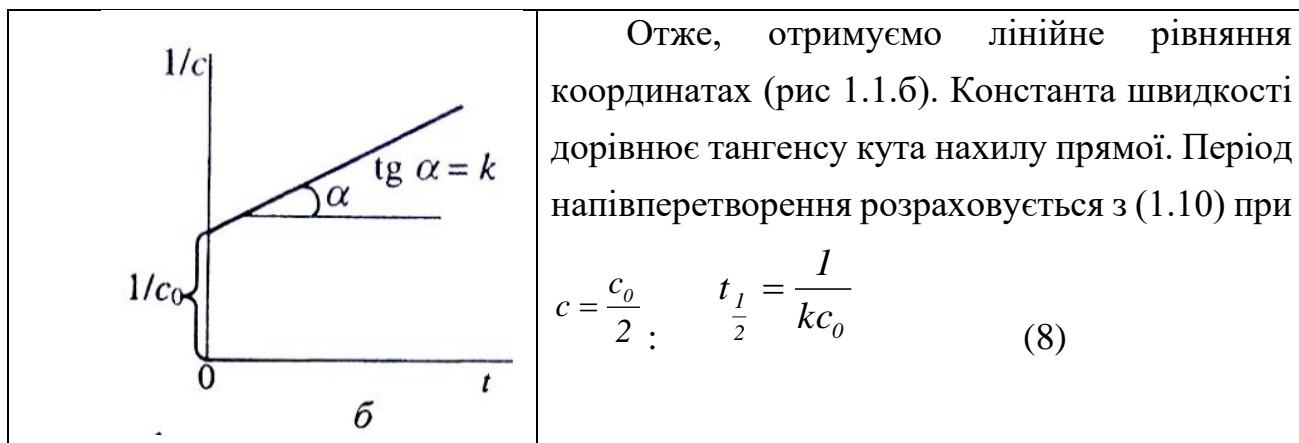
$$v = -\frac{dc}{dt} = kc_1 \cdot c_2.$$

Якщо  $c_1 = c_2$ , то

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2. \quad (5)$$

$$k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right) \quad (6)$$

$$\frac{1}{c} = kt + \frac{1}{c_0} \quad (7)$$



Таким чином, період напівперетворення обернено пропорційний початковій концентрації – це відмітна ознака реакцій другого порядку. Розмірність константи швидкості реакції другого порядку

$$[k] = c^{-1} \cdot t^{-1} (\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \text{ і т.д.}).$$

### Реакції третього порядку

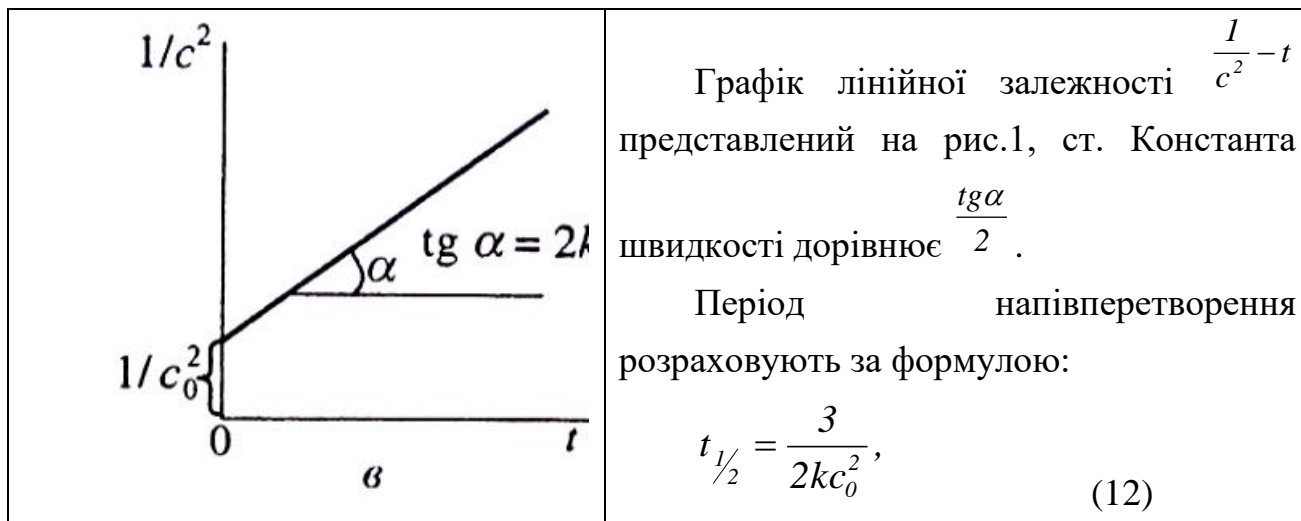
Для реакцій третього порядку:

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc_1 \cdot c_2 \cdot c_3.$$

$$\text{При } c_1 = c_2 = c_3 \quad -\frac{dc}{dt} = kc^3. \quad (9)$$

$$k = \frac{1}{2t} \left( \frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right); \quad (10)$$

$$\frac{1}{c^2} = 2kt + \frac{1}{c_0^2}. \quad (11)$$



тобто. він обернено пропорційний квадрату початкової концентрації. Розмірність константи швидкості реакції другого порядку

$$[k] = c^{-2} \cdot t^{-1} (\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \text{ і т.д.}).$$

### **Методи визначення порядку реакції**

Для визначення порядку реакції даного реагенту необхідно створити такі умови, щоб у процесі реакції змінювалася концентрація тільки даного реагенту. Для цього концентрації всіх інших учасників повинні бути настільки великі, щоб зміною їх у часі можна було знехтувати. Отже, значення цих концентрацій можна ввести в константу швидкості, тоді кінетичне рівняння реакції матиме вигляд:

$$v = kc^n, \quad (13)$$

де  $n$  – порядок реакції з даного реагенту. Розрізняють інтегральні та диференціальні методи визначення порядку реакції.

### **Інтегральні методи**

**Метод підбору кінетичного рівняння.** Експериментальні значення поточної концентрації та часу підставляють рівняння для констант швидкостей реакцій різних порядків). Рівняння, яким отримують постійні значення константи швидкості, описує кінетику досліджуваного процесу.



Іншим варіантом цього методу є уявлення експериментальних значень  $c$  і  $t$  в координатах, дають лінійні залежності. Для реакції першого порядку графік буде

лінійним у координатах  $\ln c - t$ , другого порядку – у координатах  $\frac{1}{c} - t$  третього

порядку – у координатах  $\frac{1}{c^2} - t$  (рис 1).

**Метод періоду напівперетворення.** Вивчають залежність періоду напівперетворення від початкової концентрації речовини, що реагує. Для реакцій першого порядку  $t_{1/2}$  не залежить від  $C_0$  (1.8), для реакцій другого порядку, він обернено пропорційний  $c_0^2$  (17).

### Диференціальні методи

**Метод Вант-Гоффа.** Прологарифмуємо рівняння (18):

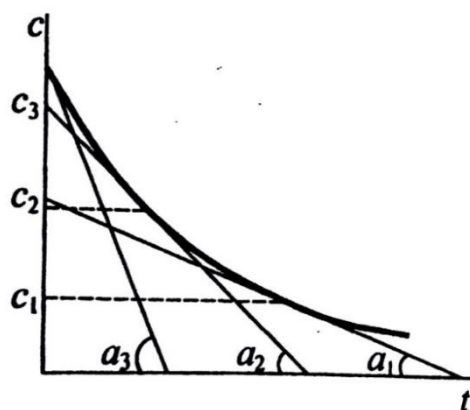
$$\ln v = \ln k + n \ln c.$$

Отримуємо лінійне рівняння в координатах  $\ln v - \ln c$ , тангенс кута нахилу прямої дає значення порядку реакції  $n$

. Отже, визначивши швидкості реакцій при різних концентраціях речовини, що реагує, можна знайти порядок реакції.

Для визначення швидкості реакції будують кінетичну криву в координатах  $c - t$  (рис.2). Швидкість реакції дорівнює тангенсу кута нахилу дотичної до кривої в даній точці, що відповідає певній концентрації.

Рис. 2. Визначення швидкості реакції графічним методом



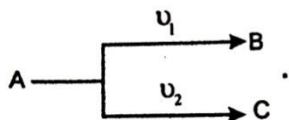
### Складні реакції

Найчастіше реакції між речовинами – це багатостадійні процеси. Теорія кінетики складних реакцій виходить з принципу незалежності перебігу окремих

стадій, тобто кожна стадія має таку саму швидкість, з якою вона протікала за відсутності інших стадій.

### Паралельні реакції

*Паралельними називаються реакції*, у яких вихідна речовина одночасно реагує у двох або кількох напрямках. Наприклад:



Якщо швидкість першої реакції  $v_1$ , а другої –  $v_2$ , то:

$$v_1 = k_1 c \quad ; \quad v_2 = k_2 c ,$$

де  $c$  для обох реакцій однакова, тому що реагує одна речовина. Сумарна швидкість процесу  $v$  визначається кількістю прореагував речовини А, отже, дорівнює сумі швидкостей обох реакцій:

$$v = k_1 c + k_2 c \quad \text{або} \quad v = (k_1 + k_2) c. \quad (14)$$

Це рівняння тотожно кінетичному рівнянню реакції першого порядку, тому після інтегрування отримуємо формулу, аналогічну формулі для константи, швидкості реакції першого порядку (тільки замість  $k$  буде  $k_1 + k_2$ ):

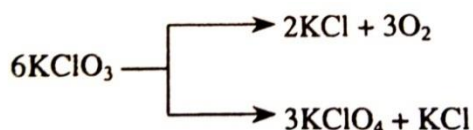
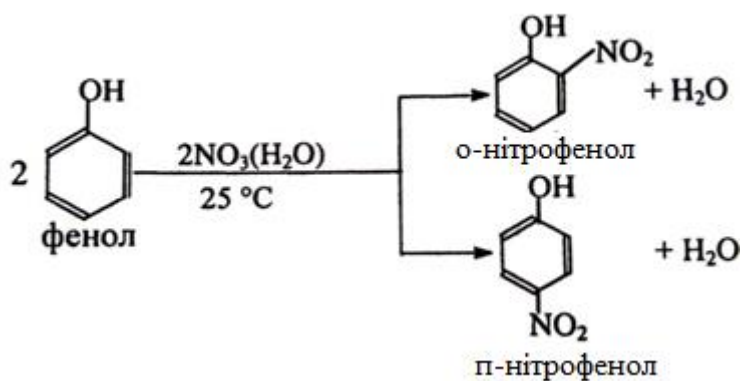
$$(k_1 + k_2) = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}. \quad (15)$$

Суму  $(k_1 + k_2)$  можна визначити, як і константу швидкості реакції першого порядку: вона дорівнює тангенсу кута нахилу прямої, побудованої в координатах

$\ln c - t$ . Співвідношення  $\frac{k_1}{k_2}$  одно відношенню концентрацій продуктів  $c_B / c_C$ .

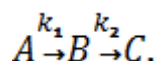
Знаючи суму  $(k_1 + k_2)$  та співвідношення  $\frac{k_1}{k_2}$ , знаходять кожну константу.

Прикладами паралельних реакцій є нітрування фенолу з утворенням орто- і пара-нітрофенолу або розкладання хлорату калію при нагріванні:



### Послідовні реакції

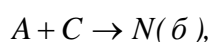
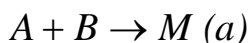
Реакцію називають *послідовною*, якщо продукт першої стадії є вихідною речовиною другої стадії:



Це найпростіша послідовна реакція. У загальному випадку кількість стадій у послідовних реакціях більша, а кожна стадія може бути не мономолекулярною, а складнішою. Послідовні реакції дуже поширені. До них відносяться, зокрема, реакції гідролізу складних ефірів дикарбонових кислот або складних ефірів гліколів, або дигалоген-похідних. Розрахунок кінетики послідовних реакцій складний. Якщо одна із стадій має значно меншу швидкість, ніж інші, то загальна швидкість реакції визначається саме цією стадією. Якщо великої різниці у швидкостях немає, то розрахунок константи швидкості досить складний, а порядок реакції виходить дробовим.

### Супряжні реакції

*Супряжними* називають реакції типу



у тому числі одна (a) може протікати самостійно, іншу (b) йде лише разом із першою, тобто. реакція (a) індукує реакцію (b). Речовина A, що бере участь в обох реакціях, називають актором, речовина B, що індукує реакцію (b) – індуктором, а речовина C – акцептором.

Наприклад, іони  $\text{Fe}^{2+}$  у водному розчині легко окислюються пероксидом водню без йодоводню, проте окислення останнього пероксидом водню без  $\text{Fe}^{2+}$  не відбувається. Отже, у цьому прикладі пероксид водню – актор, іони  $\text{Fe}^{2+}$  – індуктор, йодоводень – акцептор.

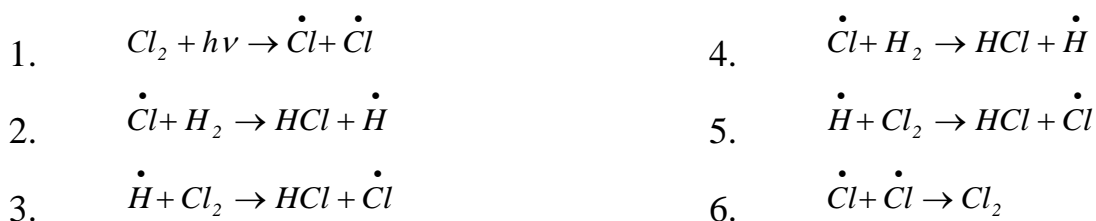
У багатьох супряжних реакціях індуктор є каталізатором і проходить з утворенням нестійких хімічних сполук. Але між індуктором і каталізатором є принципова відмінність: індуктор, на відміну каталізатора, у реакції витрачається.

Кінетика супряжних реакцій дуже складна. Слід зазначити, що у сполучених реакціях порушується принцип незалежності кінетики окремих реакцій, які одночасно протікають у системі.

### Ланцюгові реакції

*Ланцюговими* називають реакції, у яких багаторазово повторюється цикл елементарних актів з участю активних частинок: атомів, радикалів тощо.

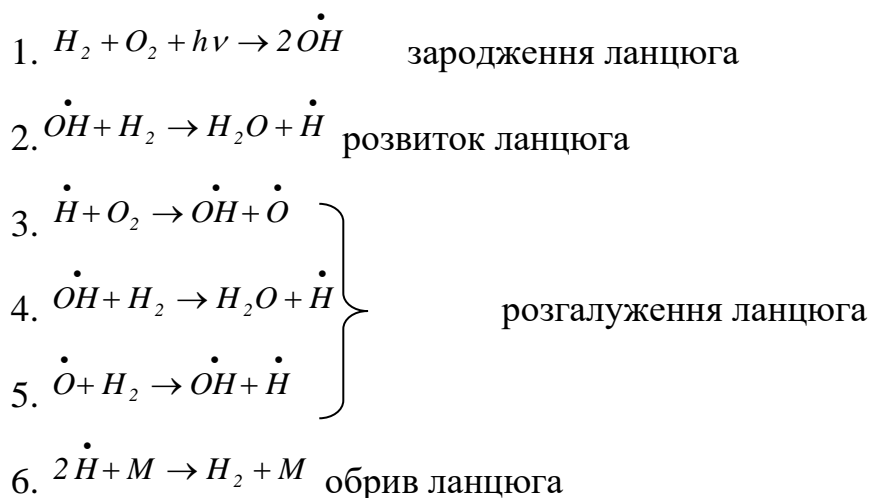
Розглянемо ланцюгову реакцію утворення хлороводню з водню та хлору. Молекула хлору під впливом кванта енергії перетворюється на два атоми – активні частинки, оскільки вони мають неспарені електрони. Активний атом хлору взаємодіє з молекулою водню, утворюючи молекулу хлороводню та активний атом водню. Останній, у свою чергу, взаємодіє з молекулою хлору, при цьому знову з'являється активний атом хлору і реакція триває до обриву ланцюга, тобто до моменту з'єднання двох атомів хлору.



Ланцюгові реакції завжди включають три стадії: *зародження*, *розвиток* і *обрив* ланцюга. У наведеному прикладі перша реакція – це зародження ланцюга, друга-п'ята реакції – розвиток ланцюга, остання, шоста реакція – це обрив ланцюга.

Ініціювання під впливом світла називається фотохімічним. Вільні радикали можна одержати, додаючи до системи спеціальні речовини – ініціатори, які легко утворюють вільні радикали. Цей спосіб застосовується у реакціях полімеризації.

Найбільш важливою є стадія розвитку ланцюга, саме вона визначає перебіг реакції у часі. По цій стадії розрізняють нерозгалужені та розгалужені ланцюгові реакції. Наведена вище реакція є нерозгалуженою, оскільки атом хлору дає лише одну активну частинку - атом водню. Якщо використання однієї активної частки призводить до утворення більшої кількості таких частинок, реакція називається розгалуженою. Прикладом є реакція утворення води з водню та кисню:



M – позначає інертну частинку, зіткнення з якою двох активних атомів водню призводить до утворення молекули водню та обриву ланцюга. Обрив ланцюга може відбуватися також при адсорбції частинок стінками реактора. Тому швидкість ланцюгової реакції залежить від розмірів, форми та матеріалу реакційної судини.

За ланцюговим механізмом проходять такі важливі в практичному відношенні процеси, як реакції окислення молекулярним киснем, хлорування та бромовання, проліз, полімеризація, термічний крекінг, ядерні реакції.

### Фотохімічні реакції

**Фотохімічними** називають реакції, зумовлені поглинанням речовинами світлової енергії, що реагують. Фотохімічні реакції поширені у природі. Достатньо згадати, що процес фотосинтезу в рослинах є фотохімічною реакцією..

І.Ф. Гротгус (1817) показав, що реакцію може викликати тільки те випромінювання, яке поглинається речовинами, що реагують. А. Ейнштейн (1912) теоретично обґрунтував закон, згідно з яким кожен квант поглиненого світла

викликає зміну (хімічне перетворення чи активацію) однієї молекули реагуючої речовини (закон *фотохімічної еквівалентності*):

$$\frac{dn}{dt} = \frac{E}{h\nu},$$

де  $\frac{dn}{dt}$  – кількість молекул, що прореагували;  $E$  – кількість поглиненої світлової енергії за одиницю часу у шарі реакційної суміші,  $h\nu$  – енергія одного кванта світла.

Кількість поглиненої світлової енергії  $E = I_0 - I$  можна визначити за законом Бугера – Ламберта – Бера:

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon n l}; E = I_0 - I = I_0 (1 - e^{-\varepsilon n l}),$$

де  $I_0$  и  $I$  – інтенсивності світла до та після поглинання;  $n$  – кількість молекул, що поглинули світло в одиниці об'єму суміші;  $\varepsilon$  – молекулярний коефіцієнт поглинання;  $l$  – товщина шару реакційної суміші.

Звідси випливає, що швидкість фотохімічної реакції

$$\nu = \frac{dn}{dt} = \frac{I_0}{h\nu} (1 - e^{-\varepsilon n l}),$$

Однак формула часто не узгоджується з експериментом, так як частина енергії втрачається реагуючими молекулами при зіткненнях з молекулами розчинника або внаслідок люмінесценції. Отже, число молекул, що прореагували, може не бути рівним числу поглинених квантів. Відношення цих величин називають *квантовим виходом реакції*  $\gamma$ , і тоді рівняння набуває вигляду:

$$\nu = \frac{dn}{dt} = \gamma \frac{I_0}{h\nu} (1 - e^{-\varepsilon n l}).$$

Швидкість фотохімічної реакції пропорційна інтенсивності діючого світла, обернено пропорційна частоті світла, зростає зі збільшенням концентрації та товщини шару.

У деяких випадках фотохімічну реакцію можна викликати за допомогою *сенсibiliзаторів*, які поглинають світлову енергію, а потім активують вихідні речовини. Наприклад, сенсibiliзатором реакції фотосинтезу вуглеводнів з  $\text{CO}_2$  та  $\text{H}_2\text{O}$ , як встановив К.А. Тімірязєв, є хлорофіл, в зелених частинах рослин. Хлорофіл поглинає сонячну енергію, і передає її реагує речовин.

Явище люмінесценції використовують для якісного та кількісного аналізу лікарських речовин. Якісний аналіз заснований на тому, що речовина під дією ультрафіолетового випромінювання світиться характерним для нього світлом, наприклад, кофеїн - світло-жовтим, саліцилова кислота - темно-синім, кокаїн - світло-синім і т.д. У кількісному аналізі використовують лінійну залежність інтенсивності забарвлення концентрації речовини. Люмінесцентний аналіз застосовують для визначення резорцину, саліцилової, фталевої кислот, глікозидів, адреналіну та ін..

### Оборотні реакції

**Оборотною** називається реакція, що протікає одночасно у двох протилежних напрямках. Розглянемо найпростіший тип реакції  $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ . Швидкість оборотної реакції дорівнює різниці між швидкостями прямої та зворотної реакцій, кожна з яких є реакцією першого порядку (1.3):

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1(c_{0,A} - c_B) - k_2c_B, \quad (16)$$

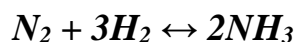
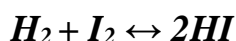
де  $\frac{dc_B}{dt}$  – швидкість реакції, виражена через зміну концентрації речовини,  $c_{0,A}$  – початкова концентрація речовини А,  $(c_{0,A} - c_B)$ ;  $c_B$  – поточні концентрації А і В.

У стані рівноваги швидкості прямої та зворотної реакцій рівні:

$$k_1(c_{0,A} - c'_B) = k_2c'_B, \quad (17)$$

где  $(c_{0,A} - c'_B)$ ;  $c'_B$  – рівноважні концентрації речовин А і В.

Майже всі реакції тією чи іншою мірою оборотні, але практично оборотними називають реакції, в яких рівновага встановлюється при помітних кількостях вихідних речовин. Типові приклади оборотних реакцій:



### Закон дії мас, константа рівноваги

Більшість хімічних реакцій оборотно: поряд із хімічною взаємодією між вихідними речовинами (пряма реакція) протікає хімічна взаємодія між продуктами реакції (зворотна реакція), в результаті якого знову утворюються

вихідні речовини. У міру протікання процесу швидкість прямої реакції (кількість молей продуктів, що утворюються в одиницю часу) зменшується, а швидкість зворотної реакції (кількість молей цих продуктів, що прореагували в одиницю часу) збільшується. Коли обидві швидкості зрівнюються, встановлюється хімічна рівновага – кількості речовин, що утворюють хімічну систему, залишаються незмінними у часі за незмінних зовнішніх умов.

Однак встановлення рівноваги не означає відсутності руху: процеси в системі йдуть безперервно, але з однаковою швидкістю. Отже, головною ознакою хімічної рівноваги є його *динамічність*. Поряд з динамічністю слід зазначити, що хімічна рівновага *рухлива* – із зміною умов рівноваги зрушується у той чи інший бік і повертається до вихідного стану, якщо зовнішні умови досягають початкових значень.

**Термодинамічні ознаки рівноваги:**

1) незалежність стану рівноваги від того, з якого боку воно досягнуто (тобто від того, протікала реакція зліва направо або праворуч наліво);

2) мінімальний запас енергії в стані рівноваги та максимальна ентропія.

Запишемо рівняння оборотної газової реакції у загальному вигляді:



Зміна енергії Гіббса для системи, в якій протікає хімічна реакція, виражається рівнянням:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (18)$$

Зміна кількості реагуючої речовини пов'язана зі стехіометричним коефіцієнтом  $v_i$  співвідношенням

$$dn_i / v_i = d\xi, \quad (19)$$

де  $\xi$  – хімічна змінна, чи ступінь протікання реакції. Підставивши значення (18), отримаємо:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i v_i d\xi. \quad (20)$$

При постійних температурі та тиску рівняння (20) набуває вигляду:

$$dG = \sum_i \mu_i v_i d\xi. \quad (21)$$

У стані рівноваги  $\Delta G = 0$ :

$$\Delta G = \sum_i v_i \mu_i^0 + RT \sum_i v_i \ln p_i = 0$$

або



$$-\frac{\sum_i v_i \mu_i^0}{RT} = \sum_i v_i \ln p_i, \quad (22)$$

де  $p_i$  – **рівноважні** парціальний тиск.

Ліва частина рівняння (22) залежить лише від температури, замінимо її логарифмом деякої функції  $K_p(T)$ :

$$\ln K_p(T) = \sum_i v_i \ln p_i. \quad (23)$$

Підставляючи замість суми логарифмів логарифм добутку:

$$\ln K_p(T) = \ln \frac{p_3^{v_3} \cdot p_4^{v_4}}{p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2}}$$

і опускаючи логарифми, отримаємо вираз:

$$K_p(T) = \frac{p_3^{v_3} \cdot p_4^{v_4}}{p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2}}, \quad (24)$$

де  $K_p(T)$  – величина, яка залежить тільки від температури, не залежить від загального тиску та парціальних тисків і називається **константою рівноваги**.

Рівняння (24) є виразом **закону дії мас**.

Кінетичний висновок закону дії мас було дано Гульдбергом та Вааге в 1867 році.

Швидкості прямої та зворотної реакції  $v_1$  і  $v_2$  дорівнюють:

$$v_1 = k_1 \cdot p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2}; \quad v_2 = k_2 \cdot p_3^{v_3} \cdot p_4^{v_4},$$

де  $k_1$  і  $k_2$  – константи швидкості відповідних реакцій.

При досягненні рівноваги  $v_1 = v_2$ :

$$k_1 \cdot p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2} = k_2 \cdot p_3^{v_3} \cdot p_4^{v_4},$$

звідки

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{p_3^{v_3} \cdot p_4^{v_4}}{p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2}} = K_p.$$

Якщо концентрації реагуючих речовин дано в молях на одиницю об'єму ( $c_i$ ) або в молярних долях ( $x_i$ ), то константу рівноваги виражають через ці величини:

$$K_c = \frac{c_3^{v_3} \cdot c_4^{v_4}}{c_1^{v_1} \cdot c_2^{v_2}}; \quad K_x = \frac{x_3^{v_3} \cdot x_4^{v_4}}{x_1^{v_1} \cdot x_2^{v_2}}.$$

Знайдемо зв'язок між  $K_p$  та  $K_c$ . Відповідно до рівняння стану ідеального газу  $p_i = n_i RT / V_i = c_i RT$ .

Підставимо значення  $p_i$  в рівняння для  $K_p$  отримаємо:

$$K_p = \frac{c_3^{v_3} \cdot c_4^{v_4}}{c_1^{v_1} \cdot c_2^{v_2}} (RT)^{\Delta v}, \text{ де } \Delta v = v_3 + v_4 - v_1 - v_2.$$

Отже,

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v}. \quad (25)$$

Тепер знайдемо зв'язок між  $K_x$  і  $K_c$ .

$$p_i = p_{\text{общ}} \cdot x_i,$$

де  $p_{\text{общ}}$  – загальний тиск і  $p_i = c_i RT$ . Звідси:

$$x_i = \frac{c_i RT}{p_{\text{общ}}}.$$

Підставимо значення  $x_i$  до рівняння для  $K_x$ :

$$K_x = \frac{c_3^{v_3} \cdot c_4^{v_4}}{c_1^{v_1} \cdot c_2^{v_2}} \left( \frac{RT}{p_{\text{общ}}} \right)^{\Delta v}; \quad K_x = K_c \cdot \left( \frac{RT}{p_{\text{общ}}} \right)^{\Delta v}. \quad (26)$$

Якщо  $\Delta v=0$ , то  $K_p=K_c=K_x$ .

Для гетерогенних реакцій, у яких конденсовані фази є індивідуальними речовинами, до рівняння константи хімічної рівноваги входять парціальні тиски (концентрації) лише газоподібних компонентів. Концентрації твердих або рідких речовин є постійними і можуть бути включені в константу рівноваги.

Усі наведені рівняння справедливі лише хімічних реакцій в ідеальному газі чи розчині. Для реальних систем константу рівноваги виражають через активність і називають термодинамічною константою рівноваги:

$$K_c = \frac{a_3^{v_3} \cdot a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} \cdot a_2^{v_2}}.$$

$K_p, K_c, K_x$  – концентраційні константи рівноваги.

### ***Рівняння ізотерми хімічної реакції. Хімічна спорідненість***

Знайдемо зв'язок між зміною в ході реакції енергії Гіббса та константою рівноваги.

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_3^{v_3} \cdot P_4^{v_4}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}} - RT \ln K_p. \quad (27)$$

Рівняння (27) називається *рівнянням ізотерми хімічної реакції*, або рівнянням Вант - Гоффа (1886).

У перше доданок цього рівняння входять початкові парціальні тиску реагуючих речовин, тоді як друге – їх рівноважні тиску.

Рівняння ізотерми характеризує зміна енергії Гіббса при одному пробігу хімічної реакції в дуже великій системі при правильному заданому співвідношенні вихідних речовин і продуктів реакції.

За рівнянням ізотерми хімічної реакції можна визначити напрямок протікання мимовільних процесів.

Якщо  $\Delta G < 0 \left( \ln \frac{P_3^{v_3} \cdot P_4^{v_4}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}} < \ln K_p \right)$ , мимовільно проходить пряма реакція, якщо  $\Delta G > 0 \left( \ln \frac{P_3^{v_3} \cdot P_4^{v_4}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}} > \ln K_p \right)$ , мимоволі піде зворотна реакція, якщо  $\Delta G = 0 \left( \ln \frac{P_3^{v_3} \cdot P_4^{v_4}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}} = \ln K_p \right)$ , система перебуває у стані рівноваги.

Отже, з допомогою рівняння ізотерми можна визначити *хімічну спорідненість* різних речовин, тобто. характеризувати їх здатність вступати в хімічну взаємодію.

Для зіставлення реакційних здібностей різних хімічних систем, що відрізняються за хімічною природою, було введено поняття «*стандартна хімічна спорідненість*» (стандартна енергія Гіббса), що характеризує реакційну здатність хімічної системи за рівності одиниці вихідних парціальних тисків (концентрацій) всіх учасників реакцій.

Тоді рівняння ізотерми набуває вигляду:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p. \quad (28)$$

У разі реальних газів та розчинів вихідні та рівноважні концентрації в рівняннях ізотерми заміряються активностями відповідних учасників реакції.

Стандартна енергія Гіббса –  $\Delta G^0$  реакції хімічної системи може бути знайдено за *стандартними енергіями Гіббса утворення* її компонентів:

$$\Delta G^0 = \sum v_i \cdot \Delta G_{f(\text{прод})}^0 - \sum v_i \cdot \Delta G_{f(\text{поч})}^0 \quad (29)$$

Стандартною енергією Гіббса освіту називають зміну енергії Гіббса при освіті 1 моль складної речовини з простих за стандартних умов ( $T = 298 \text{ K}$ ,  $p = 101,325 \text{ кПа}$ ).

Для простих речовин стандартні енергії утворення дорівнюють нулю.

Стандартну енергію Гіббса для хімічних реакцій можна так само розрахувати за рівнянням Гіббса – Гельмгольца.

### Залежність константи рівноваги від температури

Константа рівноваги залежить від температури. Вираз для залежності константи рівноваги від температури можна отримати, скориставшись рівнянням Гіббса - Гельмгольца:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 + \left( T \frac{\partial \Delta G^0}{\partial T} \right)_p$$

та рівняння ізотерми хімічної реакції:  $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$ .

Диференціюємо рівняння ізотерми за температурою:

$$\left( \frac{\partial \Delta G^0}{\partial T} \right)_p = -R \ln K_p - RT \frac{d \ln K_p}{dT}.$$

Підставляючи похідну, а також значення  $\Delta G^0$  з ізотерми хімічної реакції на рівняння Гіббса – Гельмгольца, маємо:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \quad (30)$$

Аналогічно для ізохорних процесів:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2}. \quad (31)$$

Вираз (30) називають *рівнянням ізобари*, а вираз (31) – *рівнянням ізохори* хімічної реакції. З цих рівнянь можна дійти невтішного висновку, що з екзотермічної реакції ( $\Delta H < 0$ ) підвищення температури зменшує константу рівноваги, т. е. зменшує вміст продуктів реакції у рівноважній суміші. Отже, для екзотермічних реакцій підвищення температури не вигідне. Якщо ендотермічна реакція ( $\Delta H > 0$ ), то при підвищенні температури константа рівноваги збільшується, тобто вміст продуктів реакції в реакційній суміші збільшується. Таким чином, підвищення температури зміщує рівновагу у бік ендотермічної реакції.

### Залежність константи рівноваги від тиску

Константи  $K_p$  та  $K_c$  не залежать від тиску, а константа  $K_x$  від нього залежить:

$$K_x = K_p \cdot (p_{\text{общ}})^{-\Delta\nu}.$$

Логарифмуємо:  $\ln K_x = \ln K_p - \Delta\nu \ln p_{\text{общ}}$ .

Диференціювання останнього рівняння загального тиску призводить до виразу:

$$\left( \frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta\nu}{P_{\text{общ}}}. \quad (32)$$

З рівняння (32) можна дійти невтішного висновку, що з реакції, що проходить із збільшенням числа молей (підвищення тиску зменшує константу рівноваги, відповідно, і кількість продуктів). Якщо результаті реакції число молей зменшується, підвищення тиску призводить до збільшення константи рівноваги, тобто. Вихід продуктів збільшується. Отже, підвищення тиску зміщує рівновагу у бік зменшення кількості молей речовин, що реагують. Якщо кількість молей не змінюється (то константа рівноваги залежить від тиску, т. е. тиск впливає складу рівноважної суміші).

Теорія хімічної рівноваги дозволяє прогнозувати шляхи максимального виходу лікарських препаратів, що синтезуються.

Загалом хімічна термодинаміка має велике значення для теорії та практики фармації..

Закони термохімії можна використовувати для дослідження енергетичних змін, що відбуваються в організмі під дією різних лікарських речовин. Оскільки зміна енергії залежить від шляху процесу, немає необхідності знати справжній механізм реакції, що у живих клітинах. Цю реакцію можна моделювати. Моделювання фізіологічних процесів можна здійснювати за температури, що відрізняється від температури організму людини. Знайдені при цьому зміни енергії за допомогою термодинамічних рівнянь легко перерахувати стосовно реальних умов.

Другий закон термодинаміки дозволяє передбачити напрямок протікання реакції в організмі за участю лікарської речовини. Цей закон лежить в основі таких явищ, як адсорбція, екстракція, змочування, важливих для життєдіяльності людського організму, тісно пов'язаних з механізмом дії лікарських речовин..

### ***Принцип Ле Шательє.***

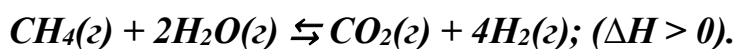
#### ***Чинники, що впливають на зміщення хімічної рівноваги***

При зовнішньому впливі на систему відбувається зміщення хімічної рівноваги, тобто змінюються рівноважні концентрації вихідних речовин та продуктів реакції. Якщо у результаті зовнішнього впливу збільшуються рівноважні концентрації продуктів реакції, то говорять про зміщення рівноваги вправо. Якщо в результаті зовнішнього впливу збільшуються рівноважні концентрації вихідних речовин, то говорять про зміщення рівноваги вліво.

Характер зміщення під впливом зовнішніх чинників можна прогнозувати, застосовуючи **принцип Ле Шательє**:

***Якщо на систему, що перебуває у стані хімічної рівноваги, здійснюється зовнішній вплив, то рівновага зміщується у тому напрямі, яке послаблює цей вплив.***

Принцип Ле Шательє має походження із закону діючих мас. За постійної температури константа рівноваги, незважаючи на зовнішні впливи, залишається незмінною. Будь-які зміни рівноважних концентрацій однієї або декількох речовин призводять до такої зміни рівноважних концентрацій інших речовин, щоб зберігалася стійкість константи рівноваги. Наприклад, реакція отримання водню конверсією метану:



$$K_p = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]^4}{[\text{CH}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}$$

#### **а) Вплив концентрацій компонентів системи**

Якщо у систему, наприклад, додати порцію метану, то рівновага у системі порушується. Додавання в реакційну суміш, що знаходиться в рівновазі, однієї з вихідних речовин призведе до збільшення концентрацій продуктів реакції  $\text{CO}_2$  та  $\text{H}_2$ , тобто рівновага зрушиться вправо. Процес протікатиме доти, доки не встановиться нова рівновага. Нові рівноважні концентрації всіх компонентів будуть такими, щоб константа рівноваги не змінилася.

Якщо до системи ввести додаткову кількість карбон (IV) оксиду, то відповідно до принципу Ле Шательє рівновага зрушиться вліво.

#### **б) Вплив тиску**

Якщо в результаті реакції змінюється кількість молей газоподібних речовин, то зміна загального тиску системі викликає зміщення рівноваги. Збільшення загального тиску в системі викликає зміщення рівноваги у бік реакції, що супроводжується

зменшенням числа молей газоподібних речовин, оскільки вона супроводжується зменшенням тиску. Для аналізованої рівноважної системи збільшення тиску має зрушувати рівновагу вліво (ліворуч кількість молей газів дорівнює 3, справа така сума дорівнює 5).

### **в) Вплив температури**

Зі збільшенням температури рівновага зсувається у бік поглинання тепла (ендотермічної реакції). А зі зниженням температури рівновага зміщується у бік екзотермічної реакції (тобто у бік виділення тепла). У системі підвищення температури викликає зміщення рівноваги вправо.

*Отже, Принцип Ле-Шательє дозволяє прогнозувати вплив різних зовнішніх факторів на реакційну систему. Принцип зміщення рівноваги застосовується лише до систем, які знаходяться у стані істинної рівноваги. Тому в конденсованих, особливо твердофазних системах, процеси в яких часто загальмовані, застосування цього принципу є обмеженим.*

### **Питання для самоконтролю:**

1. Класифікація хімічних реакцій в хімічній кінетиці.
2. Чим відрізняються середня і справжня швидкості хімічної реакції.
3. Як швидкість реакції відрізняється від швидкості збільшення концентрації продуктів та від швидкості зменшення реагентів?
4. Порядок хімічних реакцій та молекулярність. Чому порядок іноді є дробовим, а молекулярність — ні?
5. Що таке кінетичне рівняння? Напишіть кінетичне рівняння реакцій:  
а) окиснення сульфур (IV) оксиду; б) синтезу амоніаку; в) взаємодії заліза з хлором.
6. Що таке порядок і молекулярність хімічних реакцій? Наведіть приклади реакцій, в яких порядок і молекулярність чисельно збігаються, а в яких — ні?
7. Константа швидкості хімічної реакції.
8. Який фізичний зміст має константа швидкості реакції і яка її розмірність?
9. Вираз для часу напівперетворення реакцій різних порядків.
10. Інтегральні і диференціальні методи визначення порядку реакції.
11. Які реакції називаються оборотними, паралельними, послідовними, супряженими? Наведіть приклади.
12. Що показує температурний коефіцієнт швидкості реакції?

13. Яке значення температурного коефіцієнту для хімічних і біохімічних реакцій?
14. Що таке фотосинтез? Напишіть сумарне рівняння реакції фотосинтезу.
15. Як потрібно змінити температуру для зміщення рівноваги у бік а) ендотермічного процесу; б) екзотермічного процесу?

### **Список використаних джерел:**

1. Фізична та колоїдна хімія : базовий підручник для студ.вищ.фарм.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. – 432с. – (Національний підручник).
2. Фізична та колоїдна хімія:підручник/Брускова Д.-М.Я., Кущевська Н.Ф., Малишев В.В. – К.:Університет «Україна», 2020. – 530 с.
3. Фізична та колоїдна хімія / С.О. Самойленко, Н.О. Отрошко, О.Ф. Аксьонова, О.В. Добровольська – Х.:Світ книг, 2018. – 340 с.
4. Колоїдна хімія:теорії і задачі:Навч. посібник. – Львів: «Магнолія 2006», 2019. –292 с.
5. Фізична хімія:теорія і задачі:Навч. посібник. 3-те вид. перер. і допов. –Київ: Каравела, 2020. –415 с.
6. Волошинець В.А. Фізична хімія:Навчальний посібник / В.А. Волошинець, О.В. Решетняк. –Львів: Вид.Львівської політехніки, 2016. – 172 с.
7. Мчедлов-Петросян М.О. колоїдна хімія: Підручник. 2-ге вид., випр. і доп./ Мчедлов-Петросян М.О., Глазкова О.М., Лебідь В.І., Лебідь О.В., за ред. проф. М.О. Мчедлова-Петросяна. – Х:ХНУ ім. В. Каразіна, 2012. –500 с.
8. Скоробагатий Я.П. Фізична і колоїдна хімія та фізико-хімічні методи дослідження: Навчальний посібник / Я.П. Скоробагатий, В.Ф. Федорко. – Львів, Компакт-ЛВ, 2005. – 248с.
9. Воловик Л.С. Фізична хімія: Підручник. К.: Фірма «Інкос», Центр навчальної літератури, 2007. – 196.
10. Кононський В.І. Фізична та колоїдна хімія. – К.:Каравела, 2017. – 310 с.
11. Яцимирський В.К. Фізична хімія. – К.:Перун, 2010. – 512 с.



12. Яцков М.В., Буденкова Н.М., Міхіна О.І. Фізична та колоїдна хімія. Рівне:НУВГПМ, 2016. – 164 с.
13. Волошинець В.А. Фізична та колоїдна хімія. Фізико-хімія дисперсних систем та полімерів: навч. посіб./В.А. Волошинець. – 3-тє вид. перероб. і допов. – Львів: Видавництво «Львівська політехніка», 2017. –200 с.
16. Медична хімія : підручник / В.О. Калібабчук, І.С. Чекман, В.І. Галинська та ін. ; за ред. В.О. Калібабчук. – К. : ВСВ «Медицина», 2019. – 336 с.
17. Медична хімія : підручник / В.П. Музиченко, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська ; за ред. Б.С. Зіменковського. – 3-є вид., випр. – К. : ВСВ «Медицина», 2018. – 496 с.
18. Миронович Л.М., Мардашко О.О. Медична хімія. - К.: Каравела, 2007. – 168 с.
19. Мороз А. С. Медична хімія : підручник для студ. вищих навч. мед. закл./ А. С. Мороз, Д. Д. Луцевич, Л. П. Яворська – Вид. 4 . – Вінниця : Нова книга, 2013. – 776 с.
20. Гомонай В. І. Медична хімія : підручник / В. І. Гомонай, С. С. Мільович – Вінниця : Нова книга, 2016. – 672 с.

## Лекція № 4

### Тема Каталіз, ферментативний каталіз

**Актуальність теми:** В даний час хімічна кінетика стала одним із ефективних «інструментів» дослідження каталітичних реакцій, у тому числі ферментативних, що протікають в організмі людини в тому числі під дією лікарських препаратів, здатність регулювання швидкості дії препаратів та ін.

**Мета:** інтерпретувати вплив температури, тиску та каталізаторів на швидкість хімічних процесів та пояснювати механізм їх дії; трактувати особливості ферментативного каталізу.

**Основні поняття:** *температурний коефіцієнт Вант-Гоффа, молекулярна кінетика, механізм хімічної реакції, енергія активації, теорія перехідного стану, каталіз, каталізатори, ензими, інгібітори, константа Міхаеліса.*

## План і організаційна структура лекції:

1. Молекулярна кінетика. Енергія активації. Рівняння Арреніуса
2. Залежність константи швидкості від температури. Правило Вант Гоффа.
3. Теорія перехідного стану
4. Каталіз. Характерні особливості каталізаторів
5. Гомогенний каталіз. Кислотно-основний каталіз
6. Гетерогенний каталіз. Теорії гетерогенного каталізу.
7. Ферментативний каталіз.

## Зміст лекційного матеріалу (текст лекції)

### *Молекулярна кінетика. Енергія активації. Рівняння Арреніуса*

Молекулярна кінетика вивчає механізм хімічних реакцій, зокрема закономірності протікання елементарного хімічного акту - одиничного акту взаємодії вихідних речовин, в результаті якого утворюються продукти або проміжні сполуки.

Необхідною умовою здійснення елементарного акту хімічної реакції є зіткнення молекул. Розраховані швидкості реакцій багато порядків перевищують величини, знайдені експериментально. Це свідчить про те, що лише окремі зіткнення молекул ефективні. Крім того, відповідно до кінетичної теорії кількість зіткнень пропорційна  $T^{1/2}$ , а швидкість реакцій зростає з підвищенням температури експонентно.

Для пояснення цих протиріч Арреніус припустив, що елементарний акт реакції проходить лише в тому випадку, якщо молекули мають надмірну енергію. Такі молекули були названі *активними*, а теорія Арреніуса отримала назву *теорії активних зіткнень*.

Надлишок енергії, порівняно із середньою енергією реагуючих молекул, необхідною для того, щоб зіткнення були ефективними, розрахований на один моль, називають *енергією активації*.

Енергія активації потрібна для того, щоб подолати сили відштовхування, що виникають при наближенні молекул, послабити або зруйнувати міжатомні зв'язки в молекулі так, щоб відповідні атоми могли наблизитися та утворити нові зв'язки.

На рисунку представлені рівні енергії вихідних речовин (I) та продуктів (III) екзотермічної реакції, а також мінімальний рівень енергії вихідних речовин, необхідний для ефективного зіткнення (II).  $E_a^{np}$  і  $E_a^{обр}$  – енергії активації прямої та зворотної реакцій,  $\Delta H$  – тепловий ефект реакції.

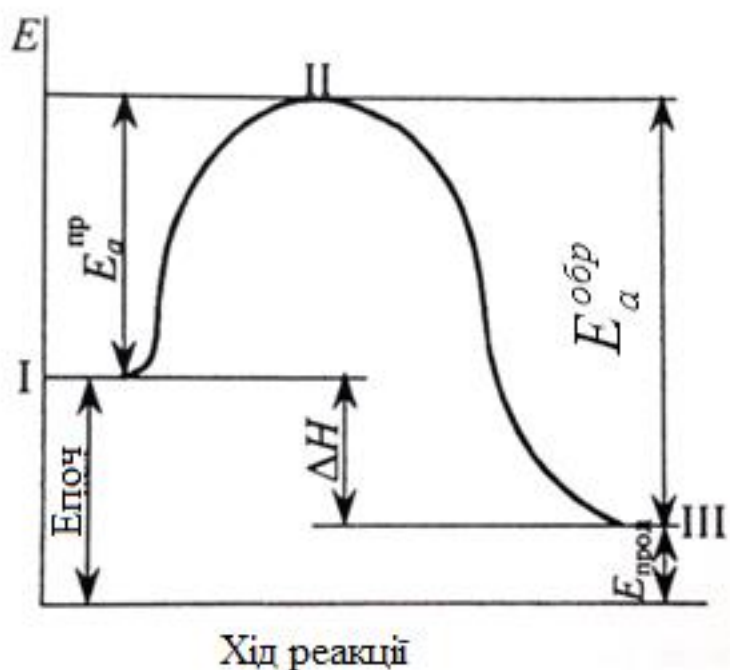


Рис. Зміна енергії під час екзотермічної реакції.

Як видно з рисунка  $\Delta H = E_a^{np} - E_a^{обр}$ . Отже, у процесі реакції система має подолати якийсь енергетичний бар'єр, який відповідає рівню (II).

Молекули можуть активуватися при нагріванні, зіткненні з активними молекулами, під дією електромагнітного випромінювання або електричного розряду, ударами  $\alpha$ -частинок, нейтронів і т.д.

Використовуючи статистику Больцмана, можна показати, що кількість ефективних зіткнень

$$z = z_0 \cdot e^{-E_a/(RT)}, \quad (1)$$

де  $z_0$  – загальна кількість зіткнень;  $E_a$  – енергія активації. Якщо всі ефективні зіткнення призводять до реакції, то швидкість дорівнює кількості ефективних зіткнень:

$$v = z_0 \cdot e^{-E_a/(RT)}. \quad (2)$$

При поодиноких концентраціях реагуючих речовин швидкість дорівнює константі швидкості:

$$k = z_0 \cdot e^{-E_a / (RT)}. \quad (3)$$

Константи швидкості, розраховані виходячи з теорії активних зіткнень, багатьом реакцій набагато перевищують експериментальні значення. Отже, в повному обсязі зіткнення активних молекул ведуть до реакції. Молекули мають певну структуру та його взаємна орієнтація у момент зіткнення може бути несприятливою реалізації реакції. Тому в рівняння (3.3) вводять поправний множник  $p$ , який називається **стеричним фактором**:

$$k = pz_0 \cdot e^{-E_a / (RT)}. \quad (4)$$

Порівнюючи (4) з інтегральною формою рівняння Арреніуса:

$$k = A \cdot e^{-E_a / (RT)},$$

бачимо, що передекспоненційний множник  $A = pz_0$ ,

де  $p$  – стеричний фактор, а  $z_0$  – загальна кількість зіткнень. Стеричний чинник різних реакцій змінюється у межах – від  $10^{-6}$  до 1. Теорія активних зіткнень не дозволяє його розрахувати, це її недолік. Однак вона є досить вагомим внеском у загальну теорію кінетики: виведено теоретичне рівняння для константи швидкості, яке за формою збіглося з емпіричним рівнянням Арреніуса, інтерпретовані на молекулярному рівні важливі характеристики реакції – енергія активації та передекспоненційний множник.

### ***Залежність константи швидкості від температури***

#### ***Правило Вант-Гоффа***

Температура значно впливає на константу швидкості реакції, як правило. Вона із зростанням температури збільшується. Відповідно до емпіричного **правила Вант-Гоффа** при підвищенні температури на  $10^\circ$  константа швидкості збільшується в 2-4 рази:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 - 4, \quad (5)$$

де  $\gamma$  – **температурний коефіцієнт швидкості реакції**.

При підвищенні температури на  $n$  десятків градусів рівняння набуває вигляду:

$$\gamma^n = \frac{k_{T+n \cdot 10}}{k_T}. \quad (6)$$

Це правило не виконується при високих температурах, коли температурний коефіцієнт швидкості перестає бути постійним, наближаючись до одиниці.

Правило Вант-Гоффа є основою методу «прискореного старіння», застосовуваного визначення термінів придатності лікарських засобів. Цей метод дозволяє скоротити час, необхідний для встановлення терміну придатності препаратів та визначити оптимальну температуру їх зберігання.

Для цього препарат витримують при підвищеній температурі  $T$  певний час  $t$  і знаходять кількість препарату, що розклався  $m$ . Середня швидкість розкладання:

$$v_T = \frac{m}{t_T} = k_T \cdot c_0. \quad (7)$$

Якщо початкова концентрація  $c_0$  та кількість  $m$  при стандартній температурі такі самі, як і при температурі  $T$ , то:

$$v_{298} = \frac{m}{t_{298}} = k_{298} \cdot c_0. \quad (8)$$

Тоді:

$$t_{298} = \frac{k_T}{k_{298}} \cdot t_T. \quad (9)$$

Досліди проводять у таких умовах, щоб  $T = 298 + n \cdot 10$ , а  $\gamma$  приймає рівним 2. Одержують остаточний вираз для розрахунку терміну придатності препарату при 298К:

$$t_{298} = 2^n \cdot t_T. \quad (10)$$

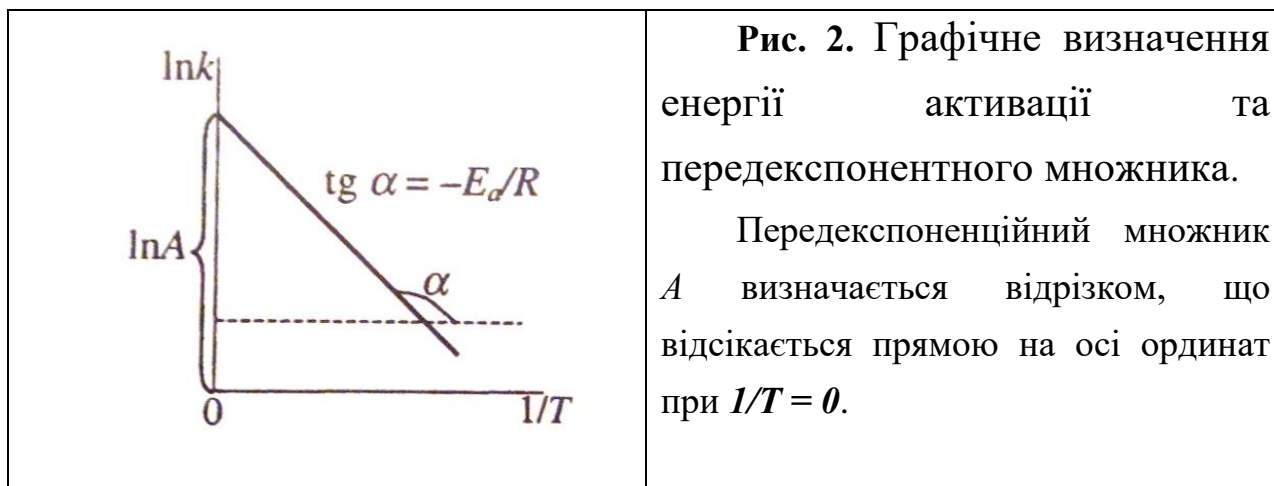
### **Методи розрахунку енергії активації та передекспоненційного множника**

Для розрахунку енергії активації за експериментальними даними використовують рівняння (2.9), логарифмування якого дає:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (11)$$

Отже,  $\ln k$  лінійно залежить від зворотної температури  $1/T$  (рис. 2). Значення  $E_a$  знаходять по тангенсу кута нахилу:

$$E_a = -R \operatorname{tg} \alpha.$$



**Рис. 2.** Графічне визначення енергії активації та передекспонентного множника.

Передекспоненційний множник  $A$  визначається відрізком, що відсікається прямою на осі ординат при  $1/T = 0$ .

Якщо відомі значення констант при двох температурах, то отримуємо:

$$E_a = \frac{R \ln \left( \frac{k_2}{k_1} \right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \quad (12)$$

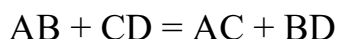
де  $k_1$  і  $k_2$  – константи швидкості при  $T_1$  і  $T_2$ .

Енергію активації вимірюють Дж/моль. Розмірність  $A$  збігається з розмірністю константи швидкості.  $E_a$  та  $A$  не залежать від температури у досить вузькому температурному інтервалі.

### *Теорія перехідного стану*

Головний недолік теорії активних зіткнень у тому, що елементарний акт хімічної реакції у ній вважається миттєвим, хоча насправді він здійснюється протягом деякого проміжку часу. Енергетична взаємодія в комплексі частинок реагуючих детально розглядає теорія *перехідного стану*, яку також називають теорією *активованого комплексу* або теорією *абсолютних швидкостей реакцій*.

Наприклад, перебіг реакції



можна виразити умовною схемою:



В активованому комплексі старі зв'язки ще не розірвані, але вже послаблені, нові зв'язки намітилися, але ще не утворилися. Час існування комплексу дуже

невеликий ( $10^{-13}$ с). При його розпаданні утворюються або продукти реакції, або знов вихідні речовини.

Відповідно до цієї теорії будь-яка реакція проходить через стадію так званого «перехідного стану» або «активованого комплексу», що існує  $10^{-12} - 10^{-13}$  с і перетворюється на продукти реакції.



При наближенні атома  $A$  до молекули  $BC$  зв'язок між атомами  $A$  та  $B$ . Настає момент, коли молекула  $BC$  вже настільки деформована, що її не можна вважати стабільною, а молекула  $AB$  ще не сформувалася. У цьому перехідному стані цю систему можна розглядати як таку, що складається з трьох слабо пов'язаних між собою атомів.  $A \cdots B \cdots C$ , тобто як активований комплекс, що існує дуже малий проміжок часу, протягом якого взаємодія між атомами  $B$  та  $C$  припиняється та утворюється продукт реакції – молекула  $AB$ . Реакцію можна уявити схемою:



Найповільнішою стадією реакції, тобто її лімітуючою стадією, є утворення активованого комплексу. Отже, швидкість реакції дорівнює кількості активованих комплексів в одиниці обсягу, що перетинають бар'єр потенційної енергії за одиницю часу. Концентрацію активованих комплексів розраховують методами статистичної термодинаміки.

Основне рівняння для константи швидкості реакції в теорії переходного стану

$$k = \frac{RTe}{N_A h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (13)$$

де  $h$  – стала Планка;  $\Delta S^\ddagger$  – ентропія активації.

$$p \cdot z_0 = \frac{RTe}{N_A h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$$

Отже, стеричний фактор визначається ентропією активації. Якщо процес активації характеризується великим значенням ентропії, він може відбуватися із значною швидкістю, попри високу енергію активації. Визначивши експериментально константу швидкості реакції та її енергію активації, можна за рівнянням (3.5) розрахувати ентропію активації та, таким чином, отримати важливу інформацію щодо структури активованого комплексу.

### ***Каталіз. Характерні особливості каталізаторів***

**Каталізом** називають явище, що полягає у зміні швидкості хімічної реакції під впливом речовини, що реагує на проміжних стадіях процесу та регенерується наприкінці реакції. Така речовина називається каталізатором. Каталітичні реакції дуже поширені в природі. Швидкість всіх біохімічних процесів регулюється біологічними каталізаторами ферментами. Більшість хімічних виробництв використовують каталітичні процеси. Зокрема, до них відносяться виробництво сірчаної кислоти, синтез аміаку, окислення аміаку до азотної кислоти, реакції гідрогенізації, полімеризації тощо. Каталізатори застосовують у виробництві лікарських речовин: фенацетину, гваяколу, аміназину, галогенпохідних ароматичних сполук та ін..

Каталізатори мають низку загальних характерних особливостей:

1. Каталізатор не впливає на загальну стехіометрію реакції, він бере хімічну участь у процесі, витрачається на одній стадії та регенерується на іншій.

2. Каталізатор зменшує енергію активації реакції, завдяки чому збільшується її швидкість ( $k = A \cdot e^{-E_a/(RT)}$ ).

3. Каталізатор не впливає на константу рівноваги, він лише скорочує час досягнення рівноваги, однаково збільшуючи швидкість прямої та зворотної

реакції ( $K = \frac{k_{np}}{k_{обр}}$ ).

4. Каталізатор характеризується селективністю, тобто. прискорює лише з кількох термодинамічних можливих реакцій.

Розрізняють гомогенний та гетерогенний каталіз.

### **Гомогенний каталіз**

#### **Механізм гомогенного каталізу**

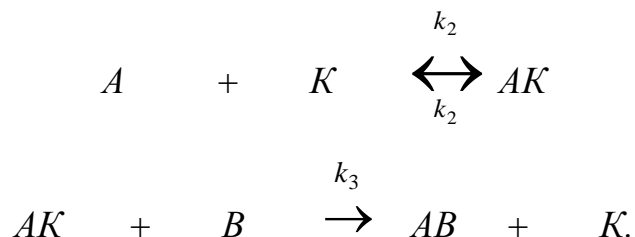
**Гомогенним** називають такий каталіз, коли каталізатор та реагенти утворюють одну фазу.

Механізм гомогенного каталізу пояснюється **теорією проміжних сполук**. Згідно з цією теорією каталізатор утворює з однією з реагуючих речовин нестійку проміжну сполуку, яка надалі взаємодіє з іншими реагентами, причому каталізатор вивільняється у незмінному вигляді. Розглянемо реакцію:





Без каталізатора вона проходить одну стадію, причому процес внаслідок великої енергії активації протікає повільно. Якщо ввести каталізатор  $K$ , то реакція проходитиме у дві стадії:



Енергетичні бар'єри, які необхідно подолати на кожній з цих стадій, значно нижчі, ніж для некаталітичного процесу, тому вони протікають з більшою швидкістю, ніж некаталітична реакція.

Можна показати, що швидкість реакції пропорційна концентрації каталізатора. Проміжне з'єднання  $AK$  перебувати в рівновазі з вихідними речовинами, отже швидкості прямої ( $v_1$ ) і зворотної ( $v_2$ ) реакції рівні:

$$k_1 \cdot c'_A (c_K - c'_{AK}) = k_2 c'_{AK} \quad (14)$$

де  $c_K - c'_{AK}; c_A; c_{AK}$  – рівноважні концентрації каталізатора, речовини  $A$  та проміжної сполуки  $AK$  відповідно. Сумарна швидкість всього процесу визначається швидкістю повільної, другої стадії:

$$v = k_3 c'_{AK} \cdot c_B \quad (15)$$

Підставляючи в рівнянні 4.2 концентрацію проміжної сполуки з рівнянні 4.1, отримуємо:

$$v = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot c'_A \cdot c_B \cdot c_K}{k_2 + k_1 \cdot c'_A} \quad (16)$$

Таким чином, швидкість каталітичної реакції пропорційна концентрації каталізатора.

Існують такі типи гомогенного каталізу: кислотно-основний, окисно-відновний, координаційний, гомогенний газофазний, ферментативний.

### ***Кислотно-основний каталіз***

- Кислотно-основний каталіз включає: специфічний кислотно-основний каталіз (каталіз іонами гідроксонію та гідроксилу);

– загальний кислотно-основний каталіз (каталізатори – кислоти та основи Бренстеда);

– електрофільно-нуклеофільний катализ (катализатори – кислоти та основи Льюїса).

Механізм кислотно-основного каталізу полягає в протолітичній взаємодії між катализатором і реагуючою речовиною, внаслідок чого утворюється нестійка проміжна сполука, яка потім розкладається на продукт реакції і катализатор. Прикладами кислотно-основного каталізу можуть бути реакції гідролізу ефірів, етерифікації, гідролізу полісахаридів, ізомеризації, галогенування, конденсації та ін..

### ***Гетерогенний катализ.***

#### ***Особливості гетерогенного каталізу***

У гетерогенному каталітичному процесі катализатор утворює окрему фазу. Найчастіше катализатор перебуває у твердому стані, а реагенти та продукти реакції – у рідкому чи газоподібному. Отже, процес відбувається на межі поділу фаз:  $m - z$ ,  $m - p$ . Прикладами такого каталізу є синтез аміаку на залізному катализаторі, окислення діоксиду сірки на сполуках ванадію, крекінг вуглеводнів на алюмосилікатних катализаторах. При отриманні фенацетину як катализатор на стадії етоксилування застосовують діоксид марганцю, у виробництві аміназину катализаторами на різних стадіях є нікель, мідь і залізо, в процесі синтезу ато-фану як катализатор використовують оксид торію і т.д.

Швидкість гетерогенної каталітичної реакції залежить від питомої поверхні катализатора. Отже, катализатори мають бути у високодисперсному стані.

Домішки деяких речовин реакційної суміші можуть викликати різке зниження продуктивності катализатора і навіть практично призупинити каталітичний процес. Це називають ***отруєнням катализатора***. Кількість каталітичної отрути, достатня для повного припинення каталітичного процесу, набагато менша за кількість, необхідну для утворення на поверхні мономолекулярного шару.

Отже, каталітична реакція протікає не по всій поверхні катализатора, але в активних центрах. Кількість таких центрів залежить від умов одержання катализатора.

***Катализатор*** повинен формуватися в умовах, по можливості, далеких від рівноважних. Чим швидше відбувається процес формування, тим більше надмірна вільна поверхнева енергія, обумовлена високою дисперсністю та значною кількістю дефектів у кристалічній решітці. У процесі експлуатації катализатора

відбувається рекристалізація – збільшення кристалів, особливо за високих температур. Рекристалізація зменшує питому поверхню і, як наслідок, продуктивність каталізатора.

Процес гетерогенного каталізу складається із п'яти стадій: 1) дифузія вихідних речовин до поверхні каталізатора; 2) адсорбція вихідних речовин на активних центрах за рахунок хімічних та електростатичних сил; 3) взаємодія адсорбованих речовин із утворенням продуктів реакції; 4) десорбція продуктів із поверхні; 5) дифузія продуктів углиб фази.

**Адсорбцією** називають процес мимовільного підвищення концентрації речовини лежить на поверхні розділу фаз. Адсорбція реагує на каталізаторі може здійснюватися за рахунок сил міжмолекулярної взаємодії (фізична адсорбція). Необхідною стадією каталітичної реакції є хімічна адсорбція або **хемосорбція** хоча б одного з реагентів, коли між адсорбованою речовиною та каталізатором виникає хімічна взаємодія.

Розглянуті найпростіші приклади доводять, наскільки різноманітні варіанти кінетичних закономірностей гетерогенно-каталітичних реакцій. Швидкість реакції може визначатися, на відміну розглянутого випадку, адсорбцією реагентів, десорбцією продуктів, дифузією чи залежати від швидкостей всіх стадій. Отже, кінетика гетерогенних каталітичних реакцій є складною. Зазвичай спочатку виводять кінетичне рівняння, припускаючи певний механізм реакції, а потім перевіряють, наскільки воно узгоджується з експериментальними даними.

### ***Теорії гетерогенного каталізу***

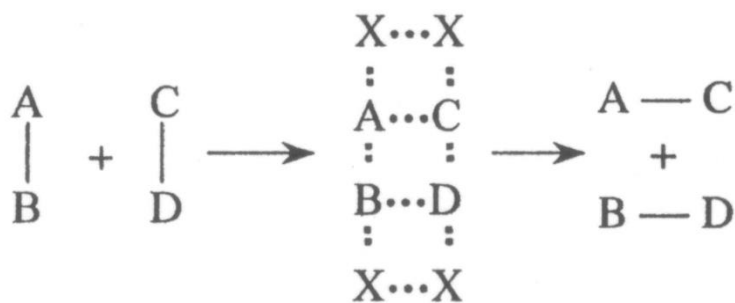
**Теорія проміжних поверхневих сполук.** Необхідною умовою гетерогенного каталітичного процесу є адсорбція хоча б однієї з реагуючих речовин. Спочатку припускали, що підвищення концентрації реагуючих речовин лежить на поверхні каталізатора обумовлює каталітичну активність. Однак швидкість реакції, як показав досвід, зростає набагато більше, ніж концентрація речовин, що реагують на поверхні. Крім того, каталізатори з однаковою адсорбційною здатністю мають різну каталітичну активність. Отже, адсорбція може бути достатньою умовою протікання каталітичного процесу. Пізніше було доведено, що каталітичний процес відбувається лише за активованої адсорбції, тобто. хемосорбції. Це твердження лежить в основі теорії **проміжних поверхневих сполук**, згідно з якою реакція проходить через утворення проміжної поверхневої сполуки та подальше її розкладання з виділенням продукту реакції.

Проміжні з'єднання повинні мати певну оптимальну міцність, процеси її утворення та розкладання повинні характеризуватись невисокими, по можливості рівними значеннями енергії активації.

Теорія проміжних сполук дозволяє прогнозувати каталітичні властивості речовини. У реакціях окислення активними каталізаторами, очевидно, мають бути речовини, здатні утворювати нестійкі сполуки з киснем, наприклад, оксиди металів зі змінною валентністю. Каталізатори реакції гідрування повинні давати нестійкі гідриди (наприклад, нікель, паладій).

Подальший розвиток теорії проміжних поверхневих сполук полягав у вивченні природи активних центрів, на яких відбувається каталітичний процес.

**Мультиплетна теорія каталізу (А.А. Баландін).** Відповідно до цієї теорії активним центром є кілька сусідніх атомів поверхневого шару каталізатора, розташованих у вузлах його кристалічних ґрат. Сукупність цих атомів називається мультиплет. Молекула адсорбується різними частинами на різних атомах мультиплету, при цьому зв'язки в ній деформуються, утворюється хемосорбційний мультиплетний комплекс, який розкладається та дає продукти реакції:



На схемі хрестиками позначені атоми мультиплету, а пунктиром – хімічні зв'язки, одні з яких ще не розірвалися, інші – тільки почали утворюватися. Відстань між сусідніми атомами в кристалічній решітці має відповідати довжині молекули речовини, що реагує (принцип геометричної відповідності). Оптимальна каталітична активність досягається, якщо енергії освіти та розкладання мультиплетного комплексу рівні. Дуже слабкі або дуже сильні взаємодії речовин, що реагують з каталізатором, небажані. Практичне застосування мультиплетної теорії ускладнене у зв'язку з тим, що треба визначати енергії зв'язку атомів речовини з каталізатором.

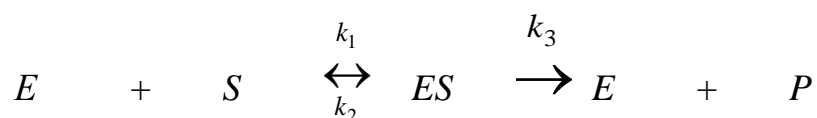
**Теорія активних ансамблів (Н.І. Кобозєв).** Відповідно до цієї теорії активним центром є асоціат атомів, званий **активним ансамблем**. Атоми активного ансамблю можуть вільно мігрувати в межах певної зони поверхні каталізатора – блоку міграції. Блоки міграції відокремлені один від одного енергетичними бар'єрами, що виникають за рахунок мікроскопічних тріщин, домішок, неоднорідності каталізатора поверхні.

**Електронні теорії каталізу.** Каталізатор містить вільні або слабо пов'язані електрони, що беруть участь в окисно-відновних процесах на поверхні розділу фаз. До таких каталізаторів належать метали та напівпровідники. Наприклад, кисень, забираючи вільний електрон у платини або паладію на їх поверхні, утворює іон  $O^-$ , метал заряджається позитивно і забирає електрон у молекули водню, що адсорбується. Мігруючи поверхнею, протилежно заряджені іони легко взаємодіють, тоді як безпосередня взаємодія між киснем і воднем відбувається дуже повільно.

Сучасні теорії гетерогенного каталізу базуються на квантово-хімічних розрахунках структури та реакційної здатності поверхневих комплексів, а також на експериментальному дослідженні кінетики окремих стадій гетерогенно-каталітичних реакцій..

### **Ферментативний каталіз**

**Ферменти (ензими)** – це білки, що каталізують біохімічні реакції. У молекулі ферменту каталітичні функції виконують відносно невеликі ділянки молекули, які називаються активними центрами. Активний центр ферменту - це строго орієнтований у просторі ансамбль функціональних груп білка, що орієнтують молекули субстрату (реагує речовини) у певне положення. Активний центр подібний до матриці, в яку може увійти тільки молекула певної будови. Механізм ферментативного каталізу полягає в тому, що фермент ( $E$ ) і субстрат ( $S$ ) реагують оборотно з утворенням комплексу ( $ES$ ), що має більш високу реакційну здатність, ніж вихідний субстрат, і продукту реакції ( $P$ ), що необоротно розкладається з утворенням, і регенерацією вихідного ферменту:



Ферменти відрізняються від небіологічних каталізаторів великою активністю і особливо - високою специфічністю дії і селективністю. Наприклад, оксидоредуктази каталізують окислювально-відновні реакції, трансферази –

перенесення хімічних груп з однієї сполуки на іншу, гідролази – реакції гідролізу, ліази розривають різні зв'язки, ізомерази здійснюють ізомерні перетворення, лігази каталізують реакції синтезу. Найбільш активним з відомих ферментів є карбоангідраза, молекулярна активність якої становить ~ 36 млн молекул на хвилину (молекулярна активність – це число молекул субстрату, що перетворюються під дією однієї молекули ферменту за одну хвилину).

Широко використовують у фармацевтичній практиці ферментні препарати: пепсин при гастриті, лідазу при опіках, контрактурах суглобів, препарати лізоциму для лікування тромбозу та ін. Існують також препарати, до складу яких входять кілька ферментів: фестал, ензистал, лізим, солізим комплексного лізису білків, вуглеводів та жирів.

### **Питання для самоконтролю:**

1. Залежність швидкості реакції від температури. Правило Вант Гоффа.
2. Види складних хімічних реакцій.
3. Теорія активний зіткнень. Теорія Ареніуса.
4. Теорії перехідного стану або активованого комплексу.
5. Каталіз. Роль вітчизняних вчених в розробці доктрини каталізу.
6. Застосування каталізатори у фармацевтичній галузі
7. Гомогенний каталіз.
8. Гомогенний каталіз, механізм.
9. Енергія активації каталітичних реакцій.
10. Кислотно - основний каталіз.
11. Гетерогенний каталіз.
12. Ферментативний катааліз. Мультиплетна теорія гетерогенного каталізу. (А. А. Баландін).
13. Залежність швидкості ферментативних каталізу від концентрації фермента і субстрата.
14. Теорія активних ансамблів (М. І. Kobozev).
15. Інгібітори.

### **Список використаних джерел:**

1. Фізична та колоїдна хімія : базовий підручник для студ.вищ.фарм.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. – 432с. – (Національний підручник).

2. Фізична та колоїдна хімія:підручник/Брускова Д.-М.Я., Кущевська Н.Ф., Малишев В.В. – К.:Університет «Україна», 2020. – 530 с.

3. Фізична та колоїдна хімія / С.О. Самойленко, Н.О. Отрошко, О.Ф. Аксьонова, О.В. Добровольська – Х.:Світ книг, 2018. – 340 с.

4. Колоїдна хімія:теорії і задачі:Навч. посібник. – Львів: «Магнолія 2006», 2019. –292 с.

5. Фізична хімія:теорія і задачі:Навч. посібник. 3-тє вид. перер. і допов. –Київ: Каравела, 2020. –415 с.

6. Волошинець В.А. Фізична хімія:Навчальний посібник / В.А. Волошинець, О.В. Решетняк. –Львів: Вид.Львівської політехніки, 2016. – 172 с.

7. Мчедлов-Петросян М.О. колоїдна хімія: Підручник. 2-ге вид., випр. і доп./ Мчедлов-Петросян М.О., Глазкова О.М., Лебідь В.І., Лебідь О.В., за ред. проф. М.О. Мчедлова-Петросяна. – Х:ХНУ ім. В. Каразіна, 2012. –500 с.

8. Скоробагатий Я.П. Фізична і колоїдна хімія та фізико-хімічні методи дослідження: Навчальний посібник / Я.П. Скоробагатий, В.Ф. Федорко. – Львів, Компакт-ЛВ, 2005. – 248с.

9. Воловик Л.С. Фізична хімія: Підручник. К.: Фірма «Інкос», Центр навчальної літератури, 2007. – 196.

10. Кононський В.І. Фізична та колоїдна хімія. – К.:Каравела, 2017. – 310 с.

11. Яцимирський В.К. Фізична хімія. – К.:Перун, 2010. – 512 с.

12. Яцков М.В., Буденкова Н.М., Міхіна О.І. Фізична та колоїдна хімія. Рівне:НУВГПМ, 2016. – 164 с.

13. Волошинець В.А. Фізична та колоїдна хімія. Фізико-хімія дисперсних систем та полімерів: навч. посіб./В.А. Волошинець. – 3-тє вид. перероб. і допов. – Львів: Видавництво «Львівська політехніка», 2017. –200 с.

## Лекція № 5

**Тема: Розчини. Закони Рауля. Колігативні властивості. Закони Коновалова та діаграми стану. Правило фаз Гіббса. 1,2,3 компонентні системи.**

**Актуальність теми:** Більшість біологічних процесів у живому організмі протікають в розчинах. Кількісною характеристикою розчинів є концентрація, тому вміння розраховувати її та переходити від одного способу виразу до іншого є необхідним при вивченні багатьох медико-біологічних дисциплін. Побудова та аналіз фазових діаграм застосовується для вибору оптимального режиму технологічних процесів синтезу та очищення біологічно активних та лікарських речовин, а також у фармацевтичному аналізі для ідентифікації та визначення ступеня чистоти лікарських препаратів.

**Мета:** Сформувати системні знання про поняття: розчини, розчинність, властивості розчинів, фаза, фазові перетворення, компоненти.. Знати різні способи виразу концентрації розчинів і взаємозв'язок між ними. Проводити розрахунки На основі діаграм плавкості проводити розрахунки для підбору основ супозиторіїв, при вирішенні питання про сумісність лікарських препаратів у лікарських формах, що часто зустрічаються у фармацевтичній практиці (порошкові композиції, мазі, кульки та ін.). визначати кількість води в фармакопейних рідинах в залежності від засобу їх прописування.

**Основні поняття:** *розчин, ідеальний розчин, парціальний тиск, осмотичний тиск, онкотичний тиск, температура кристалізації, компонент системи, фаза, фазові перетворення, компоненти, лінія коннода.*

## **План і організаційна структура лекції:**

1. Основні поняття та визначення. Способи вираження концентрації розчинів. Теорії розчинів.
2. Властивості ідеальних розчинів. Закон Рауля.
3. Реальні розчини. Відхилення від закону Рауля.
4. Закони Коновалова.
5. Колігативні властивості розбавлених розчинів.
6. Дифузія. Осмос. Осмотичний тиск. Онкотичний тиск.
7. Підвищення температури кипіння розчинів. Ебуліоскопія
8. Зниження температури замерзання розчинів. Кріоскопія.
9. Колігативні властивості розчинів електролітів. Ізотонічний коефіцієнт.



- 10..... Правило фаз Гіббса. Однокомпонентні системи.
- 11..... Фазові перетворення в однокомпонентних системах. Рівняння Клайперона-Клаузіуса і його практичне застосування.
- 12..... Діаграми стану однокомпонентних систем.
- 13..... Двокомпонентні системи. Діаграми стану двокомпонентних систем.
- 14..... Поняття про фізико-хімічний аналіз. Термічний аналіз. Діаграми плавкості бінарних систем.

## **Зміст лекційного матеріалу (текст лекції)**

### **Основні поняття та визначення.**

#### **Способи вираження концентрації розчинів**

**Розчином** називають дво- або багатоконпонентну гомогенну систему, склад якої може безперервно змінюватися в межах, допустимих розчинністю.

Розчин може бути твердим, рідким чи газоподібним. Найбільше практичного значення мають рідкі розчини! особливо водні. Один із компонентів розчину називають розчинником, інші — розчиненими речовинами. Зазвичай розчинником вважають компонент, що міститься надлишку в порівнянні з іншими компонентами. Якщо один із компонентів рідина, то саме його називають розчинником.

Основні параметри стану розчину - температура, тиск та концентрація. Концентрація може виражатися різними способами:

У фармації застосовують іноді масово-об'ємну частку – це відношення маси розчиненої речовини до об'єму розчину.

$$W = m_{\text{реч}} / V_{\text{розч}} \cdot 100\%$$

### **Теорії розчинів**

Фізична теорія розчинів (Вант-Гофф, Арреніус, Оствальд) розглядає розчини як системи, утворені в результаті розподілу частинок розчиненої речовини в об'ємі розчину.

Хімічна теорія (Д. І. Менделєєв, І. А. Каблуков, Н. С. Курнаков) розчинення представляють як хімічний процес, а розчини - як нестійкі хімічні сполуки, що перебувають у стані часткової дисоціації.

Сучасна теорія розчинів поєднує фізичну та хімічну теорії, однак єдиної кількісної теорії, що дозволяє визначати властивості розчину за властивостями компонентів і складом розчину, ще не існує. Ця одна із найскладніших проблем молекулярної фізики та вчення про хімічний зв'язок.

### **Властивості ідеальних розчинів. Закон Рауля**

Важливою властивістю рідини є тиск насиченої пари. Для чистої рідини тиск насиченої пари залежить тільки від температури, для розчинів - від температури та концентрації. Розчиняючи речовину в даному розчиннику, ми зменшуємо число молекул розчинника в одиниці об'єму, отже, зменшується число молекул, що вилітають в один час з рідкої фази в пароподібну. В результаті рівновага між рідиною і парою встановиться при меншій концентрації пари, тобто при меншому тиску. Таким чином, тиск насиченої пари розчинника над розчином завжди менше, ніж над чистим розчинником. У 1886 р. Ф. Рауль встановив, що:

*для розбавлених розчинів тиск насиченої пари розчинника над розчином  $p_1$  пропорційно його молярній частині  $x_1$  у розчині:*

$$p_1 = p_1^0 \cdot x_1, \quad (1)$$

де —  $p_1^0$  тиск насиченої пари чистого розчинника при тій же температурі. Це рівняння є математичним виразом **закона Рауля**.

Друга форма закону Рауля:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2 \quad (2)$$

Різниця  $p_1^0 - p_1$  називається зниженням тиску насиченої пари, а відношення  $\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0}$  — відносним зниженням насиченої пари. Таким чином:

**Відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює молярній частині розчиненої речовини.**

Розчини, які підпорядковуються закону Рауля, називають **ідеальними**. Ідеальні розчини - це межа, до якої прагнуть всі розчини при розведенні.

Для реального розчину молярна частка у рівнянні замінюється активністю:

$$p_1 = p_1^0 \cdot a_1. \quad (3)$$

Відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином не залежить від природи розчиненої речовини, а визначається лише числом частинок у розчині. Такі властивості розчинів називаються **колігативними**. До колігативних властивостей відносяться також підвищення температури; кипіння та зниження температури замерзання розчину, осмотичний тиск.

**Парціальним тиском** називається внесок кожного з газів в загальний тиск. Або **парціальний тиск** – це тиск, який створював би газ, якби займав весь простір посудини.

**За законом Дальтона:**

***В суміші газів, які хімічно не взаємодіють між собою, сумарний тиск рівний сумі парціальних тисків газів, що утворюють цю суміш.***

Парціальний тиск кожного газу рівний добутку загального тиску цього газу.

***Тиск насиченої пари в ідеальних системах,  
утворених летючими компонентами***

Розглянемо ідеальний розчин, що складається з **двох легких компонентів**.

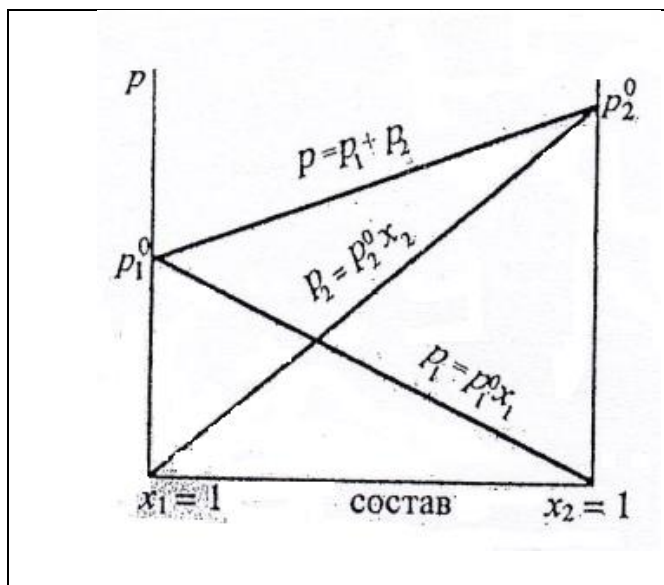
Відповідно до закону Рауля парціальний тиск пари кожного з компонентів дорівнює:

$$p_1 = p_1^0 \cdot x_1 \quad p_2 = p_2^0 \cdot x_2 \quad (4)$$

Загальний тиск пари розчину

$$p = p_1 + p_2 = p_1^0 + p_2^0 \cdot x_2$$

Ідеальні розчини утворюють рідини, у яких сили міжмолекулярної взаємодії однакові.



*Рис. Залежність загального та парціальних тисків від складу ідеального розчину.*

Наприклад, малополярні речовини близького складу (гексан-гептан, бензол-толуол), ізомерні вуглеводні. У деяких випадках подібні системи дають близькі властивостям полярні рідини (метанол-етанол).

Іноді зустрічаються; псевдоідеальні системи, де умови рівності міжмолекулярних сил не виконуються, проте вони підкоряються закону Рауля. Це пояснюється компенсацією протилежних впливів на тиск пари. Слід зазначити, що утворення ідеальної системи не супроводжується тепловим ефектом ( $\Delta H = 0$ ) і зміною обсягу ( $\Delta V = 0$ ).

### **Реальні розчини. Відхилення від закону Рауля**

Більшість реальних розчинів відхиляється від закону Рауля. Ці відхилення бувають двох типів; **позитивні** - відхилення тиску пари від лінійної залежності у бік більших значень та **негативні** - відхилення у бік менших значень (рис. 4.4). Основними причинами відхилень є розпад асоціатів одного з компонентів, хімічна взаємодія між компонентами, зміна сил міжмолекулярної взаємодії при утворенні розчину.

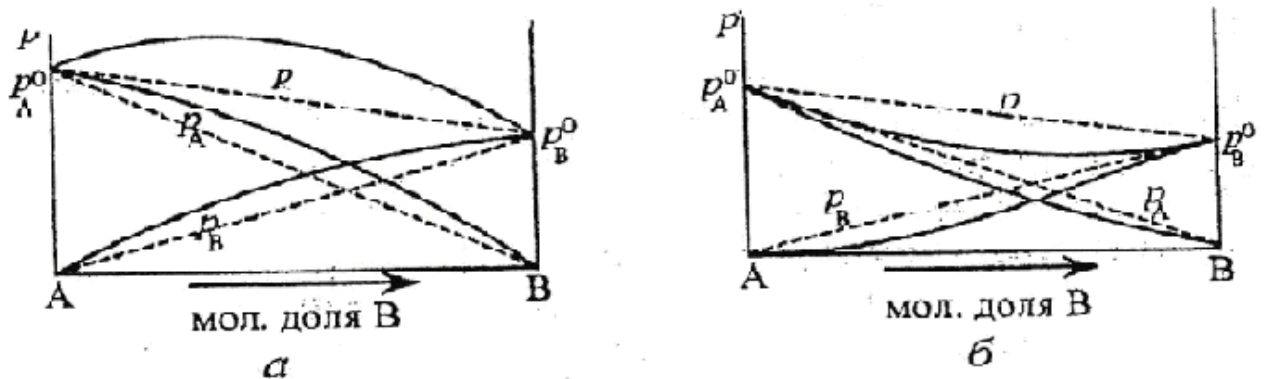


Рис. Фазові діаграми рідина – пара для розчинів з позитивними (а) та негативними (б) відхиленнями від закону Рауля.

Прикладом систем, у яких відбувається **розпад асоціатів**, є система спирт-насичений вуглеводень. Асоціати спирту розпадаються, компоненти між собою не взаємодіють, тому утворення розчину супроводжується поглинанням теплоти, теплота випаровування зменшується, розчин має значні позитивні відхилення тиску пари від лінійної залежності, пов'язані з тим, що виділення окремих молекул вимагає меншої витрати енергії, ніж молекул, об'єднаних у асоціати.

Якщо у системі утворюються **сполуки між молекулами компонентів** (етер—хлороформ), утворення розчину супроводжується значним виділенням теплоти, теплота випаровування більша, ніж для чистих (неасоційованих) компонентів, і тиск пари дає негативні відхилення від лінійної залежності..

Третій фактор пов'язаний із *зміною сил міжмолекулярної взаємодії* при утворенні розчину. У системах із компонентів, близьких за молекулярними; властивостям, сили взаємодії між молекулами різних компонентів мало відрізняються від сил взаємодії однакових молекул, тому при освіті розчину умови існування молекул даного компонента суттєво не змінюються та розчини поведуться як ідеальні. Якщо ж розчин утворюється з несхожих компонентів, то сили взаємодії між молекулами різних компонентів відрізняються від сил взаємодії однакових молекул, і умови існування молекул даного компонента в розчині відрізнятимуться від умов існування їхнього чистого компонента. Це спричинить відхилення від ідеальності. Третій фактор ніколи не викликає таких сильних відхилень, як перші два, але він діє в більшості систем і відсутності впливу перших двох факторів.

### Закони Коновалова

Характерною особливістю рівноваги між розчином, що складається з летких компонентів, та її насиченою парою є різний склад рівноважних фаз. Д. П. Коновалов, слідуючи складу насиченої пари бінарних систем, будував програми, що отримали надалі назву кривих Коновалова. Коновалов використовував два типи діаграм: 1) тиск насиченої пари як функція складу розчину та пари; 2) температура кипіння як функція складу пари та розчину. Ці програми представлені на рис. 4.5.

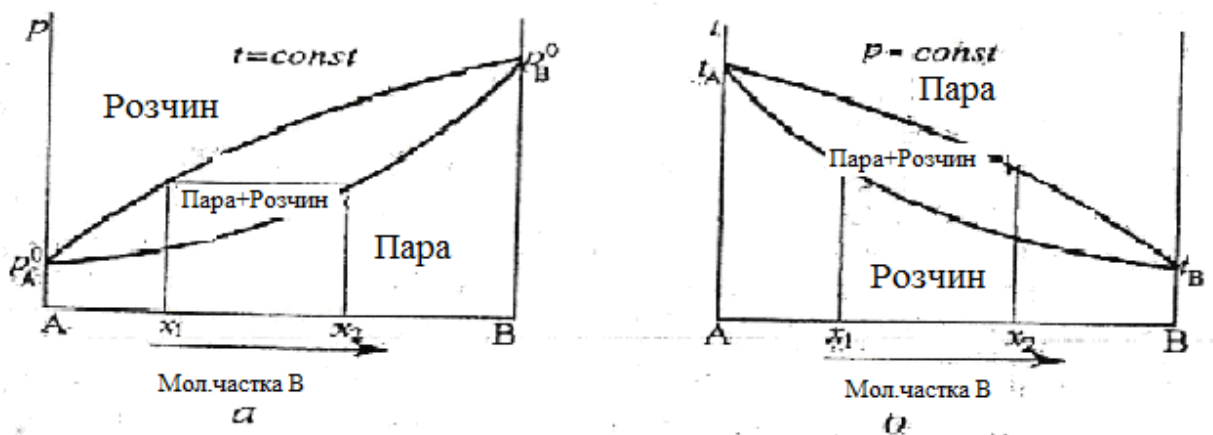


Рис. Залежність тиску насиченої пари – складу (а) та температура кипіння – складу (б) для ідеальних розчинів.

На діаграмі 2 (а) верхня крива відображає залежність тиску насиченого складу розчину, а нижня крива - залежність тиску насиченої пари від складу пари. Ці криві поділяють діаграму на три поля. Верхнє дає значення  $x$  і  $p$ , за яких існує

розчин, нижнє — пара, поле між двома кривими відповідає двофазній системі. Як видно з діаграми рівноваги з розчином складу  $x_1$  знаходиться пар складу збагачений у порівнянні з розчином компонентом В. При додаванні до розчину компонента тиск насичений пари над розчином підвищується. Цей висновок був зроблений Коваловим і становить зміст *першого закону Коновалова*:

*насичена пара в порівнянні з рівноважним розчином збагачена тим компонентом, додавання якого до розчину збільшує тиск насиченої пари над розчином або зменшує температуру його кипіння.*

На рис. (б) зображені криві залежності температури кипіння від складу розчину (нижня крива) та пари (верхня крива). Зі збільшенням тиску насиченої пари над розчином температура кипіння його зменшується. Тому криві  $T_{\text{кип}}$ -склад мають вигляд, протилежний кривим  $p$ -склад. Нижня крива називається кривою кипіння розчину верхня - кривою конденсації пари. Розчину складу  $x_1$  відповідає пара складу  $x_2$  збагачений компонентом, додавання якого до розчину зменшує температуру його кипіння.

Для ідеальних розчинів залежність тиску насиченої пари від складу розчину лінійна (рис. а). Як зазначалося вище, ця залежність описується рівнянням

$$p = p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0) \cdot x_2 \quad (6)$$

Оскільки  $p_1^0$  і  $p_2^0$  залежить тільки від температури, то при  $t = \text{const}$  є рівнянням прямої. При  $p = \text{const}$  лінія розчину (залежність температури кипіння складу розчину) для ідеальних розчинів викривляється (рис. 4.5 б), т.я. при зміні температури  $p_1^0$  і  $p_2^0$  змінюються.

При значних позитивних чи негативних відхиленнях від закону Рауля криві Коновалова мають вигляд і зображені на рис. Як видно з діаграм, у точках екстремуму склад розчину та пар однаковий.

*Другий закон Коновалова:*

*у точках максимуму та мінімуму на кривих загального тиску та температури кипіння склад пари та рівноважного з ним розчину однаковий. Такі розчини називаються азеотропними, азеотропами.*

Азеотропи з мінімумом температури кипіння зустрічаються частіше, ніж із максимумом. До них відносяться: вода-етанол, ацетон-метанол, бензол-оцтова кислота та ін. Прикладами азеотропів з максимумом температури кипіння можуть бути хлороформ-ацетон, вода-мурашина кислота, вода-фтороводень.

Слід зазначити, що у системах з невеликими відхиленнями від закону Рауля (без екстремумів) пара завжди збагачений проти розчином більш летким компонентом. Як очевидно з рис. 4.6, пара збагачений більш летким компонентом (він має більший тиск насиченої пари і відповідно меншу температуру кипіння).

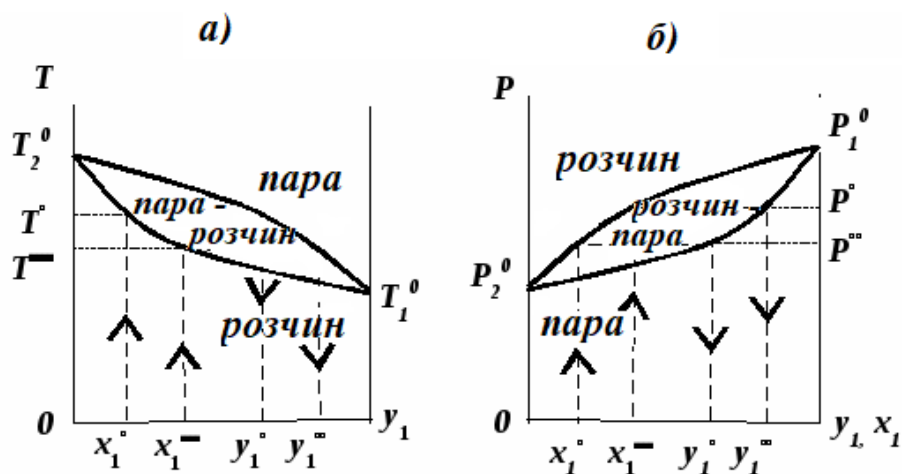


Рис. Залежність температури насиченої пари від складу при  $P = \text{const}$  - (а) та тиску кипіння від складу при  $T = \text{const}$  - (б) для ідеальних розчинів

У системах з азеотропами пар може бути збагачений як більш, так і менш летким компонентом на рис.4.6, а зліва від азеотропу пар (склад  $x_2$ ) збагачений порівняно з розчином (склад  $x_1$ ) більш летким компонентом, а праворуч від азеотропа – навпаки, у парі (склад  $x_3$ ) більше, ніж у розчині (склад  $x_4$ ), менш летючого компонента А.

### Колігативні властивості розбавлених розчинів

Властивості розчинів, які не залежать від природи компонентів, а залежать тільки від кількості кінетичних одиниць системи називають колігативними. До них відноситься осмотичний тиск, зниження тиску пари розчинника над розчином, підвищення температури кипіння й зниження температури замерзання розчинів.

Якщо налити в циліндр концентрований розчин якої-небудь речовини, наприклад, цукру, а зверху нього обережно налити шар більш розбавленого розчину цукру, то утворена таким способом система спочатку буде неоднорідною. Але через деякий час молекули цукру і води знову рівномірно розподіляться по всьому об'єму рідини. Так відбувається через те, що молекули цукру безладно рухаючись, проникають як з концентрованого розчину у розбавлений, так, і в зворотному напрямку; але при цьому протягом будь-якого проміжку часу з більш концентрованого розчину у менш концентрований

переходить більше молекул цукру, ніж з розбавленого розчину в концентрований. Так само молекули води рухаються у різних напрямках, але при цьому з розбавленого розчину, багатшого на воду, в концентрований розчин переходить більше молекул води, ніж за той же час переноситься в зворотному напрямі. Так виникає напрямлене переміщення цукру з концентрованого розчину в розбавлений, а води з розбавленого розчину в концентрований; кожна речовина переноситься туди, де її концентрація менша. Такий процес називається *дифузією*.

***Дифузія – процес самовільного вирівнювання концентрації розчину речовини.***

Під час дифузії деяка початкова впорядкованість у розподілі речовин (висока концентрація речовини в одній частині системи і низька – в іншій) змінюється цілковитою безладністю їх розподілу. При цьому ентропія системи зростає. Коли концентрація розчину в усьому його об'ємі вирівнюється, ентропія досягає максимуму і дифузія припиняється.

Дифузію можна спостерігати, якщо налити у скляний циліндр який-небудь забарвлений розчин, наприклад, розчин  $KMnO_4$ , а зверху нього обережно, щоб не викликати перемішування, додати води. Спочатку буде помітна різка межа, але поступово вона розмиватиметься; через деякий час розчинена речовина рівномірно розподілиться по всьому об'ємі розчину і вся рідина матиме однаковий колір.

У розглянутому прикладі часточки розчинника і розчиненої речовини дифундують у протилежних напрямках. Такий випадок називається *зустрічною*, або *двосторонньою дифузією*. Одностороння дифузія через напівпроникну перегородку називається осмосом.

### ***Осмос. Осмотичний тиск. Онкотичний тиск***

Якщо розчини різної концентрації розділити напівпроникною мембраною, процес дифузії може прийняти односторонній характер. В організмі є незліченна безліч мембран. Це оболонки клітин і їхніх органів (ядро, тельця Гольджі та ін.), стінки кровоносних судин, оболонки органів та ін. Мембрани розрізняються за своїм складом, структурою, розмірами пор і, як наслідок, за проникністю.

Такі перегородки, що отримали назву напівпроникних, існують у природі, а також їх можна виготовити штучно. Наприклад, якщо просочити глиняний пористий циліндр розчином мідного купоросу, а потім занурити його в розчин



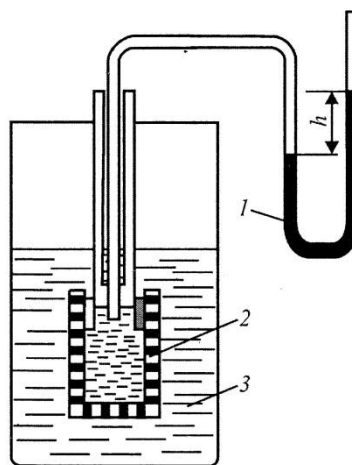
гексаціано-(II) ферату калію  $K_4[Fe(CN)_6]$ , то у порах циліндра осяде гексаціано-(II) ферат купруму  $Cu_2[Fe(CN)_6]$ . Оброблений таким способом циліндр має властивості напівпроникної перегородки: через його стінки можуть проходити молекули розчиненої речовини вони непроникні.

Якщо мембрану, проникну тільки для розчинника, занурити між чистим розчинником і розчином або між розчинами різної концентрації виникає процес, що називається осмосом.

Осмос – складний фізико-хімічний процес. У природі не існує ідеальних мембран, які пропускали б лише молекули розчинника і не пропускали молекул розчиненої речовини. Реальні напівпровідники перегородки пропускають переважно молекули розчинника (зокрема, води) і деякою мірою затримують молекули розчиненої речовини. Тому вважати осмос односторонньою дифузією не зовсім правильно, оскільки проникнення молекул розчинника (води) крізь мембрану відбувається в обох напрямках: з чистого розчинення в розчин (або з розбавленого розчину в концентрований) і навпаки. Отже, **осмос – процес динамічний**.

**Осмос** – це одnobічна дифузія розчинника через напівпроникну мембрану із чистого розчинника в розчин або з розчину з меншою концентрацією в розчин з більшою концентрацією.

У міру збільшення надлишкового тиску в розчині швидкість осмосу зменшується й при певному тиску настає рівновага, при якій в обох напрямках через мембрану проходить однакова кількість молекул розчинника. Надлишковий гідростатичний тиск у розчині в порівнянні із чистим розчинником при встановленні осмотичної рівноваги називається **осмотичним тиском**.



При вивченні осмотичного тиску було встановлено, що він підкоряється тим же законам, що й тиск ідеального газу.

Вимірюючи гідростатичний тиск при такій рівновазі, можна тим самим визначити величину осмотичного тиску. Як показав Я. Г. Вант – Гофф (1885.), *осмотичний тиск розчину чисельно дорівнює тиску, який чинила б розчинена речовина, якби вона при тій самій температурі перебувала в газоподібному стані і займала об'єм, що дорівнює об'єму розчину.* Це і є закон осмотичного тиску.

Для розрахунку осмотичного тиску застосовують рівняння стану ідеального газу  $\pi V = nRT$  враховуючи що  $c = \frac{n}{V}$  :

$$\pi = cRT \quad (7)$$

де  $P$  – осмотичний тиск розчину;  $C$  – молярна концентрація розчину;  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – абсолютна температура розчину.

Математичне вираження закону осмотичного тиску Вант – Гофф є справедливий лише для дуже розбавлених розчинів не електронів. З цього рівняння (1) видно, що *осмотичний тиск розчину прямо пропорційний його концентрації і температурі.*

У наведеній формулі немає жодної величини, що залежала б від природи розчиненої речовини. Отже, величина осмотичного тиску буде однакою для будь-якої речовини (неелектроліту) за однакової температури й молярної концентрації.

***Осмотичний тиск – це тиск, який чисельно дорівнює додатковому тиску, який необхідний для припинення осмосу.***

Вимірявши осмотичний тиск різних розчинів, встановили, що величина осмотичного тиску залежить від концентрації розчину і його температури, але не залежить від природи розчиненої речовини і розчинника.

***Осмометричний метод*** застосовують головним чином визначення молярних мас високомолекулярних речовин.

Явище осмосу грає велику роль життєдіяльності організмів. Внутрішньоклітинний тиск зумовлює ***тургор*** клітин, тобто міцність і пружність тканин. Кров, лімфа та інші тканинні рідини організму людини мають осмотичний тиск приблизно  $8 \cdot 10^5$  Па. Такий самий осмотичний тиск у 0,9% розчину хлориду натрію, званого ***фізіологічним***. Розчини з однаковими осмотичними тисками називають ***ізотонічними*** або ***ізоосмотичними***. ***Ізотонічність*** - це одна з вимог, що висуваються до очних крапель інфузійних розчинів. У більш розведених

розчинах (*гіпотонічних*) клітини набухають і лопаються (*явище лізису*). Наприклад, еритроцити, поміщені в гіпотонічний розчин, руйнуються і забарвлюють його в червоний колір (*гемоліз*).

У клітинах організмів тварин і людини спеціальні біологічні механізми підтримують сталий осмотичний тиск ( $\approx 0,8$  Мпа). Так, нирки людини контролюють водообмін, тим самим контролювати осмотичний тиск у клітинах за допомогою антидіуретичного гормону, який регулює проникність ниркових осмотичних мембран для води. Осмотичний тиск у клітині регулюють і потові залози. Необхідність сталості осмотичного тиску в клітинах організму людини зумовлює те, що розчини деяких ліків (наприклад, пеніциліну) для внутрішньовенного вливання приготують не на дистильованій воді, а на 0,9 % - му розчині NaCl (фізіологічний розчин), який має такий самий осмотичний тиск, як і плазма крові. Розчини з однаковим осмотичним тиском називають *ізотонічними*. Розчин з вищим осмотичним тиском – *гіпертонічний*, а з нижчим – *гіпотонічним*.

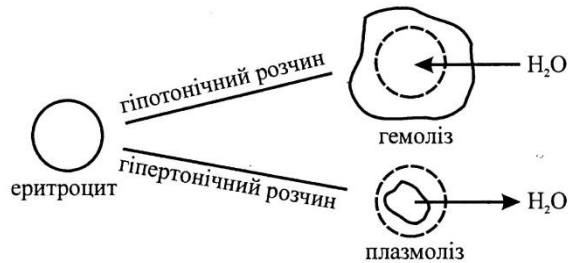
У клітинах організмів тварин і людини спеціальні біологічні механізми підтримують сталий осмотичний тиск ( $\approx 0,8$  Мпа).

<i>Вид, фізіологічний стан</i>	<i><math>\pi</math>, МПа</i>
<i>Рослини</i>	<i>0,1 - 1,6</i>
<i>Дощовий черв'як</i>	<i>0,36 - 0,48</i>
<i>Прісноводні риби</i>	<i>0,6 – 0,66</i>
<i>Ссавці, людина</i>	<i>0,66 – 0,8</i>
<i>Вогнище запального процесу</i>	<i>0,97 – 1,7</i>

Осмо́с відіграє велику роль у фізіологічних процесах організму. Засвоєння їжі, обмін речовин тісно пов'язані із різною проникною здатністю клітинної мембрани для води та розчинених речовин. Мембрана має напівпроникні властивості. Осмотичний тиск відіграє роль механізму, що подає клітинам поживні речовини та воду. Осмотичний тиск крові у нормі становить 700–800 кПа. Цьому осмотичному тиску відповідає осмотична концентрація в плазмі крові, що при 37° С перебуває в межах 0,287– 0,303 моль/л. Онкотичний тиск – це частина осмотичного тиску крові, обумовлена високомолекулярними сполуками, зокрема білками й становить 3,5 – 3,9 кПа.

Розчини з однаковим осмотичним тиском називають ізотонічними. Ізотонічними стосовно крові є, наприклад, 0,9 % розчин NaCl, 5 % розчин глюкози й ін. Розчини з більшим осмотичним тиском є гіпертонічними, а

відповідно з меншим осмотичним тиском – гіпотонічними. Тому за законом осмосу клітина, що занурена в гіпертонічний розчин, піддається плазмолізу (зморщування), а в гіпотонічному розчині буде спостерігатися гемоліз (розбухання й розрив).



При потребі у постачанні в організм великої кількості рідини або для розведення ліків для внутрішньовенного вливання треба застосовувати ізотонічні стерильні розчини, щоби уникнути плазмолізу еритроцитів. Для промивання ран у медичній практиці використовують гіпертонічні розчини, наприклад 10% розчин NaCl.

Осмотичний тиск біологічних рідин підтримується на досить сталому рівні, що регулюється роботою нирок, виділенням поту, вмістом водяних пар у видихуваному повітрі. Так, осмотичний тиск крові людини становить 700–800 кПа. Цьому осмотичному тиску відповідає осмотична концентрація в плазмі крові при 37 °С: від 0,287 моль/л до 0,303 моль/л.

У концентрованих розчинах (*гіпертонічних*) клітини *зморщуються* (явище *плазмолізу*.)

Локальні зміни осмотичного тиску тканинних рідин можуть бути досить великими. Наприклад, при запаленні відбувається розпад білків, що призводить до збільшення кількості частинок в осередку запалення і значного підвищення осмотичного тиску в ньому.

Іноді в медичній практиці використовують гіпертонічні розчини. Наприклад, при глаукомі гіпертонічний розчин, введений у вену, відтягує надлишок вологи з передньої камери ока.

У хірургії використовують гіпертонічні пов'язки - марлю, змочену в гіпертонічному розчині NaCl. Їх вводять у рани, у своїй ранова рідина рухається назовні по марлі і рана очищається від мікроорганізмів, гною тощо.

### **Підвищення температури кипіння розчинів. Ебуліоскопія**

Температура кипіння розчину нелетючої речовини завжди вища ніж температура кипіння розчинника.

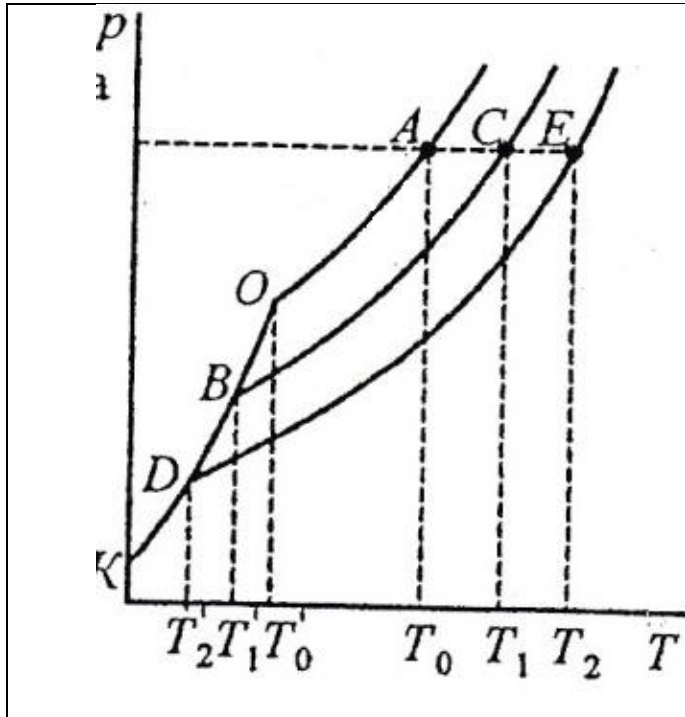


Рис. Підвищення температури кипіння та зниження температури замерзання розведених розчинів.

На  $p$ - $T$ -діаграмі крива  $OA$  є залежністю тиску насиченої пари розчинника від температури, криві  $BC$  і  $DE$  такі ж залежності для розчинів. Рідина кипить при тій температурі, при якій тиск насиченої пари її дорівнює зовнішньому тиску.

Якщо з точок перетину ізобари  $p = 101,3$  кПа з кривими  $OA$ ,  $BC$  і  $DE$  опустити перпендикуляри а вісь абсцис, то точки  $T_0$ ,  $T_1$  і  $T_2$  відповідатимуть температурам кипіння чистого розчинника та розчинів. Отже, з діаграми видно, що температура кипіння розчинів вища, ніж температура кипіння розчинника. Різниця між температурами кипіння розчину і розчинника називається підвищенням температури кипіння  $\Delta T_{\text{кип}} = T - T_0$ . Цю величину для ідеальних розчинів можна вирахувати теоретично, виходячи із закону Рауля.

У рівнянні Клапейрона-Клаузіуса замінимо нескінченно малі зміни температури ( $dT$ ) і тиску ( $dp$ ) на кінцеві величини  $\Delta T$  і  $\Delta p$ :

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT_0^2} \cdot \Delta T_{\text{кип}} \quad (8)$$

або

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_0^2}{\Delta H_{\text{исп}}} \cdot \frac{\Delta p}{p_0} \quad (9)$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_0^2}{\Delta H_{\text{исп}}} \cdot x_2$$

Для розбавлених розчинів  $x_2 \approx \frac{n_2}{n_1}$ . Враховуючи

$$m = \frac{n_2 \cdot 1000}{n_1 \cdot M_1},$$

маємо:

$$x_2 = \frac{m \cdot M_1}{1000}, \quad (10)$$

де  $m$  — моляльність;  $M_1$  — молярна маса розчинника.

Отримуємо:

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_0^2}{\Delta H_{\text{исп}}} \cdot \frac{M_1}{1000} \cdot m$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_0^2}{1000l_{\text{исп}}} \cdot m \quad (11)$$

або

$$l_{\text{исп}} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{M_1} \quad \text{— питома теплота випаровування розчинника.}$$

Величина

$$\frac{RT_0^2}{1000l_{\text{исп}}} = E \quad (12)$$

*називається ебуліоскопічною постійною розчинником, або молярним підвищенням температури кипіння.* З урахуванням (12) рівняння набуває вигляду:

$$\Delta T_{\text{исп}} = E \cdot m \quad (13)$$

Розмір  $E$  чисельно дорівнює  $\Delta T_{\text{кип}}$  при  $m = 1$ , якщо розчин при цій концентрації має властивості ідеального.

Метод дослідження властивостей розчинів, заснований на визначенні температури їхнього кипіння, називається *ебуліоскопією*.

### ***Зниження температури замерзання розчинів. Кріоскопія***

Зменшення тиску насиченої пари над розчином призводить до зниження температури його замерзання. На діаграмі (рис. 4.1) крива  $OK$  відображає залежність тиску насиченої пари над твердою фазою від температури (тверда фаза містить лише розчинник). Точки перетину кривої  $OK$  з кривими  $OA$ ,  $BC$ ,  $DE$  визначають температури, за яких рідка і тверда фази перебувають у рівновазі, т. е. температури замерзання чистого розчинника і розчинів. Оскільки криві  $BC$  і  $DE$

проходять нижче за криву  $OA$ , то температури замерзання розчинів нижче, ніж температура замерзання чистого розчинника  $T_0$ . Різниця температур замерзання чистого розчинника і розчину  $T_0 - T$  називають пониженням температури замерзання розчину  $\Delta T_3$ .

Скориставшись рівнянням Клапейрона-Клаузіуса і законом Рауля, можна показати (як і у випадку  $\Delta T_{\text{кип}}$ ), що

$$\Delta T_3 = \frac{RT_0^2}{1000l_{\text{пл}}} \cdot m \quad (14)$$

де  $l_{\text{пл}}$  — питома теплота плавлення твердого розчинника,  $m$  – моляльність розчину. Коефіцієнт пропорційності  $\frac{RT_0^2}{1000l_{\text{пл}}} = K$  називають **кріоскопічної постійної розчинника, або молярним пониженням температури замерзання**. Отже,

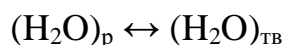
$$\Delta T_3 = K \cdot m \quad (15)$$

Кріоскопічна стала чисельно дорівнює зниженню температури замерзання в одномоляльному розчині з властивостями ідеального.

Метод вивчення властивостей розчинів заснований на вимірі температури їхнього замерзання, був розроблений Бекманом і отримав назву **кріоскопії**. За показаннями термометра будують криву охолодження, за якою визначають температуру замерзання.

Усяка рідина починає кипіти за тією температурою, за якою тиск її насиченої пари дорівнює зовнішньому тиску. Тому що тиск пари над розчином нижче, ніж над чистим розчинником, він стане дорівнювати атмосферному тиску за більш високою температурою.

Підвищення температури кипіння й зниження температури замерзання відповідає принципу Ле-Шательє:



Якщо розчинити у воді будь-яку речовину, концентрація молекул води знизиться й піде процес плавлення льоду. Нова рівновага встановиться за більш низькою температурою. Підвищення температури кипіння й зниження температури замерзання пов'язане з концентрацією розчину.

Рауль встановив: для розведених розчинів неелектролітів підвищення температури кипіння й зниження температури замерзання пропорційно моляльній концентрації.

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{к}} \nu(x) \quad \Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{е}} \nu(x)$$

$K_{\text{е}}$  й  $K_{\text{к}}$  відповідно ебуліоскопічна й криоскопічна константи, що залежать тільки від природи розчинника й не залежать від природи розчиненої речовини. Вони показують, на скільки підвищується температура кипіння або знижується температура замерзання розчину, якщо він містить 1 моль речовини в 1 кг розчинника. Для води  $K_{\text{е}} = 0,52 \text{ K} \cdot \text{кг/моль}$ ;  $K_{\text{к}} = 1,86 \text{ K} \cdot \text{кг/моль}$ .

#### Кріометричні та ебуліометричні сталі розчинників

Розчинник	Кріометрична стала	Ебуліометрична стала
Анілін	5,87	3,22
Ацетатна кислота	3,90	3,07
Ацетон	2,40	1,50
Бензен	5,10	2,57
Вода	1,86	0,52
Етанол		1,21
Діетиловий етер (ефір)		2,12
Нітробензен	6,90	5,27
Хлороформ	4,90	3,88

#### Колігативні властивості розчинів електролітів.

##### Ізотонічний коефіцієнт.

Для розчинів електролітів зниження тиску насиченої пари, зниження температури замерзання, підвищення температури кипіння, осмотичний тиск повинні бути більші, ніж неелектроліту (закон Вант-Гоффа).

Це відношення називається ізотонічним коефіцієнтом:

$$i = N / N_0$$

де  $N$  – число частинок у розчині електроліту,  $N_0$  – кількість розчинених молекул.

Ізотонічний коефіцієнт залежить від величини ступеня дисоціації електроліту й обчислюється за формулою:

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1)$$

де  $\nu$  — кількість іонів у сполуці,  $\alpha$  – ступінь дисоціації.

Тому для електролітів:

$$P = iCRT \quad \Delta T_{\text{зам}} = iK_{\text{к}}b(x) \quad \Delta T_{\text{кип}} = iK_{\text{е}}b(x)$$

Вимір осмотичного тиску (*осмометрія*), підвищення температури кипіння (*ебуліометрія*), зниження температури замерзання (*кріометрія*) використовуються для визначення деяких фізико-хімічних величин. Зокрема, вимірявши  $\Delta T_{\text{зам}}$ , можна визначити молекулярну масу неелектроліту, а також



можна визначити ступінь дисоціації електроліту. У біологічних дослідженнях  $\Delta T_{\text{зам}}$  називається депресією.

Вимір депресії біологічних рідин (крові, лімфи, сечі) дозволяє розраховувати їхню осмотичну концентрацію, тобто сумарну концентрацію всіх частинок. У нормі депресія крові складає 0,56 К.

### Застосування ебуліоскопії, кріоскопії та осмометрії у фармації

Колігативні властивості розчинів залежать тільки від концентрації, тому, зв'язавши концентрацію розчину з молярною масою розчиненої речовини, за колігативними властивостями можна визначити його молярну масу. Найбільш точним є **кріоскопічний метод**. Молярну масу під час використання цього методу розраховують за формулою:

$$M_2 = K \cdot \frac{\omega_2 \cdot 1000}{\omega_1 \cdot \Delta T_3} \quad (16)$$

яку одержують із рівняння враховуючи, що  $m = \frac{\omega_2 \cdot 1000}{\omega_1 \cdot \Delta T_3}$ , де  $\omega_1$  і  $\omega_2$  - масові частки відповідно розчинника та розчиненої речовини.

Кріоскопічний метод застосовують у фармації для визначення молярної маси нових лікарських речовин, а також оцінки ізотонічної концентрації. Сутність оцінки ізотонічної концентрації полягає у визначенні  $\Delta T_3$  розчину лікарської речовини. Знайдена величина  $\Delta T_3$  має бути такою самою як для рідин організму.

Отже, ебуліоскопічна і кріоскопічна сталі показують підвищення температури кипіння або зниження температури замерзання одномолярного розчину порівняно з температурами кипіння і замерзання чистого розчинника.

*Значення E і K сталих не залежить від концентрації і природи розчиненої речовини, а залежить лише від природи розчинника, вимірюються в градусах.*

#### Значення E і K сталих деяких розчинників:

	H, °C	E, °C
H <sub>2</sub> O	1,86	0,52
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (бензен)	5,14	2,57
CHCl <sub>3</sub>	4,90	3,88
CH <sub>3</sub> COOH	3,90	3,10
Етанол	-	1,20

Диетиловий етер	1,73	2,02
-----------------	------	------

Користуючись математичним записом другого закону Рауля і знаючи молярну концентрацію розчину за відомим значенням зниження температури замерзання розчину чи підвищення температури кипіння розчину можна розрахувати молекулярну масу речовини – неелектроліта. Визначення молекулярних мас речовини за зниженням температури замерзання або підвищенням температури кипіння розчинів називається відповідно *криоскопією* (*криоскопічний метод*) і *ебуліоскопією* (*ебуліоскопічний метод*).

Ці методи використовуються для встановлення складу сполук, визначення ступеня дисоціації електролітів, вивчення процесів полімеризації й асоціації речовин у розчинах.

Властивість розчинів замерзати при більш низькій температурі, ніж температура замерзання чистого розчинника, широко використовують для приготування різних охолодних сумішей і розчинів з низькою температурою замерзання (антифризів), які застосовують у лабораторній техніці і промисловості. Для приготування охолоджених сумішей використовують хлориди натрію, амонію, магнію і калію, нітрати натрію й амонію та інші. Так, суміш 100г снігу і 33г NaCl замерзає при  $-21^{\circ}\text{C}$ , а суміш 100г снігу і 125г  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – при  $-40,3^{\circ}\text{C}$ .

Антифризи  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , етиленгліколю і гліцерину залежно від масового співвідношення компонентів не замерзають від  $-15$  до  $-75^{\circ}\text{C}$  і нижче. Так, 66,7% -й водний розчин етиленгліколю замерзає при  $-75^{\circ}\text{C}$ .

### ***Основні поняття та визначення. Правило фаз Гіббса***

Дослідження фізико-хімічних процесів, що відбуваються у простих та складних хімічних системах, нерозривно пов'язане з вченням про фази, інакше зване вченням про рівновагу гетерогенних систем. Основи цього вчення були закладені Дж. В. Гіббсом, але тільки після робіт М. С. Курнакова та його школи воно увійшло до ряду прикладних наук металургії, біології, фармації та ін..

***Термодинамічна теорія фазових рівноваг***, заснована на експериментальних даних, дозволяє оптимізувати умови отримання різних речовин, у тому числі лікарських засобів, шляхом випаровування, кристалізації, екстракції та інших фазових переходів.

**Побудова фазових діаграм** використовується у фармацевтичному аналізі для ідентифікації та визначення ступеня чистоти лікарських речовин..

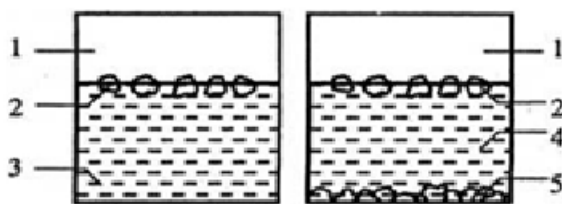
**Дані термічного аналізу** застосовують для оптимізації синтезу біологічно активних та лікарських речовин, для підбору основ супозиторіїв, при вирішенні питання про сумісність лікарських препаратів у лікарських формах, що часто зустрічаються у фармацевтичній практиці (порошкові композиції, мазі, кульки тощо).

**Екстракція** широко використовується в лабораторній та заводській практиці для виділення та очищення ефірних олій, алкалоїдів, антибіотиків та інших лікарських речовин.

**Фазою** називається сукупність однакових за хімічним складом, хімічними та фізичними властивостями частин системи, відокремлених від інших частин кордоном розділу.

За агрегатним станом фази діляться на тверді, рідкі та газоподібні. Фази, що знаходяться в твердому або рідкому станах, називають **конденсованими**, а фізико-хімічні системи, що складаються з твердих і рідких фаз, – **конденсованими системами**.

Прикладом трифазної фізико-хімічної системи може бути вода, що знаходиться в трьох агрегатних станах за певних температур і тиску.



*рис. приклади гетерогенних фізико-хімічних систем:*

*1-пара; 2-лід; 3- вода; 4- насичений розчин; 5- кристали солі*

Іншим прикладом може служити гетерогенна система, в якій при певних значеннях параметрів у рівновазі знаходяться чотири фази: пара, насичений розчин солі у воді, лід і кристали солі, що не розчинилися.

**Фазовими перетвореннями** (фазовими переходами) називаються процеси переходу речовин з однієї фази до іншої, **що протікають без хімічних реакцій**. До них відносяться поліморфні і алотропні перетворення кристалічних речовин, випаровування, сублімація, плавлення та ін. Основною характеристикою фазового

переходу є температура, при якій фази перебувають у стані термодинамічної рівноваги, яка називається **температурою фазового переходу** (випаровування, плавлення та ін.).

**Складовими частинами** Системи називаються хімічно індивідуальні речовини, що утворюють цю систему і здатні до самостійного існування, будучи ізольованими від інших частин системи. Наприклад, у водному розчині хлориду натрію складовими частинами є  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{NaCl}$  (але не іони  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ).

Кількість кожної речовини, що входять до системи, в якій відсутні хімічні реакції, не залежить від кількостей інших речовин. Склад фаз рівноважної системи у разі визначається концентраціями всіх утворюють систему речовин.

Якщо в системі протікають хімічні реакції, то кількості речовин, що входять до рівноважної системи, залежать одна від одної, і склад фаз рівноважної системи можна визначити навіть тоді, коли відомі концентрації лише частини речовин.

Речовини, за допомогою яких можна визначити склад усіх фаз цієї рівноважної системи, називаються незалежними складовими частинами або **компонентами системи**.

Як компоненти можуть бути обрані будь-які речовини, що становлять систему. Властивості системи визначаються тим, які речовини обрані як компонентів, які кількості, т. е. **числом компонентів**. Якщо між складовими частинами системи немає хімічної взаємодії, число компонентів дорівнює числу складових частин.

При протіканні хімічних реакцій число компонентів ( $K$ ) дорівнює числу складових частин ( $\kappa$ ) мінус число рівнянь ( $x$ ), що зв'язують їх концентрації в рівноважній системі (закон дії мас та ін.).

$$K = \kappa - x$$

Таким чином, числом компонентів є найменша кількість речовин, достатня для визначення складу будь-якої фази системи.

Розглянемо кілька прикладів, що ілюструють ці визначення.

**Термодинамічний ступінь свободи ( $C$ )**— це довільно змінюваний параметр системи, що визначає її стан. **Число ступенів свободи** (варіантність системи) дорівнює кількості інтенсивних термодинамічних параметрів стану (тиск, температура і концентрація компонентів), які можна довільно змінювати в певних межах, не змінюючи числа і виду фаз, що знаходяться в рівновазі.

Наприклад, у двофазній системі вода – насичена пара температуру можна змінювати від 0 до 100° С, не змінюючи числа фаз; при цьому тиск пари буде змінюватися як функція температури, тобто.  $C = 1$ .

Визначимо вид рівняння зв'язку між  $\Phi$ ,  $K$  і  $C$ . Припустимо, що система має  $\Phi$  фаз і складається з компонентів  $K$ , що знаходяться у всіх фазах.

Число рівнянь для кожного компонента на одиницю менше числа фаз, що знаходяться в рівновазі, тобто дорівнює  $\Phi - 1$ . Загальна кількість рівнянь для  $K$  компонентів —  $(\Phi - 1) K$ .

Для визначення складу будь-якої фази системи, що містить  $K$  компонентів, достатньо знати вміст  $(K - 1)$  компонентів, а для  $\Phi$  фаз —  $(K - 1) \Phi$ . Отже, для опису стану  $\Phi$  фаз системи необхідно  $(K - 1) \Phi$  змінних і дві змінних (температура і тиск), що характеризують вплив зовнішніх умов на стан рівноваги, тобто всього  $(K - 1) \Phi + 2$  змінних.

Тепер розрахуємо число незалежних змінних  $C$ , чи число ступенів свободи. Воно дорівнюватиме різниці загального числа параметрів і числа зв'язувальних умов (рівнянь):

$$C = (K - 1) \Phi + 2 - (\Phi - 1) K$$

або

$$C = K - \Phi + 2.$$

(17)

Це рівняння називається *правилом фаз Гіббса* і є основним законом фазової рівноваги:

*число ступенів свободи рівноважної гетерогенної системи, на яку впливають температура і тиск, дорівнює кількості компонентів системи мінус число фаз плюс два.*

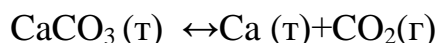
На рівновагу в системі, крім тиску та температури, можуть впливати й інші зовнішні фактори, наприклад, поле тяжіння, електромагнітне поле та ін. Тоді правило фаз у загальному вигляді записується:

$$C = K - \Phi + n, \quad (18)$$

де  $n$  — кількість зовнішніх факторів, що впливають на рівновагу системи.

Правило фаз показує, скільки незалежних змінних (температура, тиск, концентрація) можна змінювати, не порушуючи рівноважний стан системи. Наприклад, для однокомпонентної системи, при числі фаз, що дорівнює трьом, числі ступенів свободи дорівнює нулю. Це означає, що жоден параметр стану системи не можна змінити, інакше порушиться стан рівноваги.

Правило фаз може бути застосовано для аналізу гетерогенних систем, у яких має місце хімічна рівновага. Наприклад, у промисловості використовується процес випалу вапняку



Для цієї рівноважної системи  $K=2$  (так як  $[\text{CO}_2] = Kp$ )  $\Phi = 3$ , отже, число ступенів свободи  $C = 2 - 3 + 2 = 1$ . Отже, рівновага при дисоціації  $\text{CaCO}_3$  визначається одним параметром ( $T$ ) тобто. якщо задана температура, то тиск діоксиду вуглецю буде визначеним.

### **Однокомпонентні системи.**

#### **Фазові перетворення в однокомпонентних системах**

Для переходу з одного рівноважного стану до іншого необхідно одночасно змінити і тиск, і температуру. Це узгоджується з правилом фаз, оскільки двофазна однокомпонентна система має один ступінь свободи:  $C = K - \Phi + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$ , тобто між  $p$  и  $T$  зберігається функціональний зв'язок, що відповідає фазовій рівновазі.

Загальним термодинамічним рівнянням, застосовним до всіх фазових переходів чистих речовин є так зване рівняння Клапейрона-Клаузіуса:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (19)$$

Для практичного використання нескінченно малі зміни тиску та температури замінюють малими, але кінцевими величинами, і тоді:

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (20)$$

або

$$\frac{dT}{dp} \approx \frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T\Delta V\Delta H}{\Delta H} \quad (21)$$

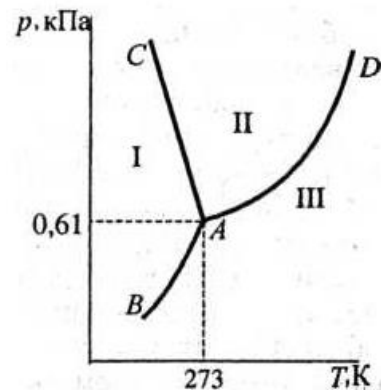
Використовуючи ці рівняння, можна визначити зміну тиску насиченої пари при незначній зміні температури або зміну температури фазового перетворення при зміні тиску. Рівняння також дозволяє знайти теплоту та зміну об'єму при фазовому переході.

#### **Діаграми стану однокомпонентних систем**

Число фаз і ступенів свободи в рівноважній однокомпонентній системі становить  $(K - 1)$ . Якщо кількість ступенів свободи  $C = 0$ , то  $\Phi_{max} = 3$ . Таким чином, індивідуальна речовина не може утворювати рівноважну систему, що складається більш ніж з трьох фаз. За наявності однієї фази така система має два

ступені свободи  $C = 1 - 1 + 2 = 2$ , тобто система біваріантна. В однокомпонентній системі число ступенів свободи не може бути більше двох, тому що з трьох можливих незалежних змінних ( $p$ ,  $T$  і  $c$ ) концентрація відсутня. Звідси випливає, що в однокомпонентній системі кожна фаза може бути описана своїм рівнянням стану, якщо задати два параметри (наприклад,  $p$  і  $T$ ). Проте, вигляд цього рівняння нам невідомий, і тому залежність між значеннями змінних знаходять експериментально, вимірюючи температури та тиску. Отримані дані подають у вигляді діаграм стану (або фазових діаграм), які є графічним виразом залежностей між значеннями змінних ( $p$ ,  $T$ ).

Як приклад діаграми стану однокомпонентної системи розглянемо діаграму води (рис. 2). Кожна точка на діаграмі відображає стан та умови існування певної системи та називається **фігуративною точкою**. На такій двовимірній (плоскій) діаграмі фази відповідає область, рівноважному співіснуванню, двох фаз – лінія, рівновазі трьох фаз – точка.



Мал. 2. Діаграма стану води пре невеликих тисках: I-лід; II-рідка вода; III-пара

На діаграмі стану води є області (фазові поля) I, II, III, у яких може бути лише одна фаза. Кожна точка області I показує, при яких значеннях  $p$  і  $T$  у системі може бути тверда фаза - лід; області II - вода в рідкому стані; області III - пара. Усередині зазначених фазових полів можна довільно змінювати (але у певних межах) і тиск, і температуру. При цьому кількість фаз не зміниться. Це означає, що у цих областях  $C = 1 - 1 + 2 = 2$  тобто, система буде двоваріантною.

Криві  $AC$ ,  $AB$ ,  $AD$  характеризують значення параметрів  $p$  і  $T$ , за яких у системі будуть у рівновазі дві фази. Крива  $AD$  передає залежність тиску насиченої пари води від температури. Кожна точка цієї кривої відповідає двофазній системі та вказує при яких значеннях  $p$  і  $T$  можуть існувати рідка вода та її пара. Лінія  $AC$  характеризує залежність температури плавлення льоду від тиску, тобто висловлює умови, за яких співіснують кристали льоду та рідка вода. Крива  $AB$  характеризує залежність тиску насиченої пари над льодом від температури. Будь-яка точка на лінії  $AB$  відповідає рівновазі між льодом та парою. У кожній точці на цих кривих система має один ступінь свободи, тобто довільно можна змінювати або температуру, або тиск, щоб не втратити жодної фази. Двофазна система моноваріантна. Криві  $AB$ ,  $AC$  та  $AD$  перетинаються у точці  $A$ , званій **потрійній**.

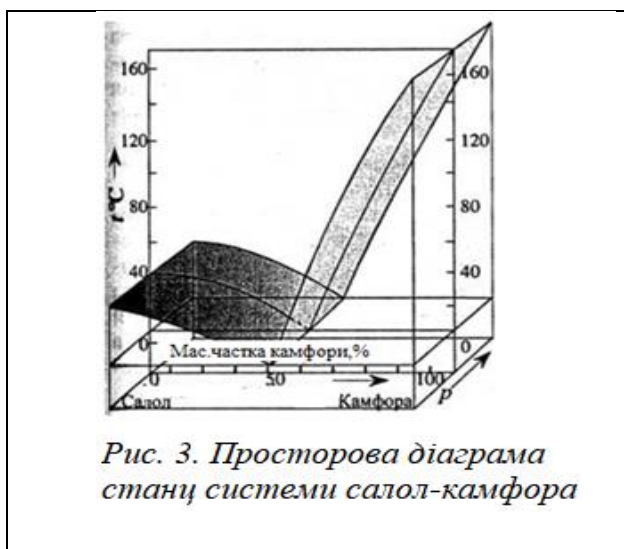
При єдиній парі значень тиску і температури, що відповідає координатам потрійної точки, можуть одночасно співіснувати три фази — пара, лід і рідка вода. Відповідно до правила фаз Гіббса, якщо  $\Phi = 3$ , то  $C = 0$ . Такі системи називаються **нонваріантними (безваріантними)**. У них не можна змінити жоден параметр, не викликавши зникнення однієї чи двох фаз.

### *Двокомпонентні системи.*

#### *Діаграми стану двокомпонентних систем*

Двокомпонентними, або бінарними, називають фізико-хімічні системи, до складу яких входять два компоненти. Це може бути як прості речовини, і різні хімічні сполуки. Співвідношення між компонентами може значно впливати на властивості системи, тому для однозначного визначення її стану потрібно задати такі параметри, як  $p$ ,  $T$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ , де  $c_1$  і  $c_2$  — концентрації компонентів системи.

Рівняння стану двокомпонентної системи має вигляд:  $f(p, T, c) = 0$ .



Діаграма стану може бути побудована в координатах  $p$ ,  $T$ ,  $c$ , тобто це має бути просторова діаграма (рис.3.). Однак, користуватися такою діаграмою складно. Зручно розглядати переріз тривимірної діаграми площинами, що відповідають постійному тиску, постійній температурі або концентрації.

Наприклад, конденсовані системи мають невеликий тиск насиченої пари, і зовнішній тиск істотно не позначається на їх властивостях. Тому роблять таке спрощення: відкидають одну (пароподібну) фазу і не враховують впливу тиску ( $p$ ). При цьому в рівнянні, що виражає правило фаз, і ліва, і права частини зменшуються на одиницю

$$C + \Phi = K + 1. \tag{22}$$

### *Поняття про фізико-хімічний аналіз.*

#### *Термічний аналіз*



Залежно від природи досліджуваної системи досліджують різні фізичні властивості: теплові (теплоємність, теплопровідність), електричні (електричну провідність), оптичні (коефіцієнт заломлення), механічні (твердість, коефіцієнт стисливості) та ін.

При безперервній зміні тиску, температури або складу фаз властивість системи, наприклад, електрична провідність, питомий об'єм та ін, також змінюється безперервно.

Якщо одна з фаз зникає або з'являється нова, то властивість системи змінюється стрибкоподібно.

У цьому полягає основна відмінність фізико-хімічного аналізу препаративного методу дослідження.

Фізико-хімічний аналіз широко використовується для вирішення багатьох теоретичних та прикладних питань у фармації.

Розділ фізико-хімічного аналізу, що вивчає залежність температури кристалізації (плавлення) досліджуваної системи від складу, називається **термічним аналізом**. Об'єктами термічного аналізу служать різні речовини: метали, солі, органічні сполуки, лікарські речовини та ін.

Для побудови діаграм плавкості використовують два способи фіксування температурних змін, що відповідають фазовим переходам:

- 1) побудова кривих охолодження (або нагрівання), що висловлюють залежність температури суміші від часу охолодження (або нагрівання);
- 2) візуальний метод, при якому вимірюється температура появи (або зникнення) кристалів у прозорому розчині.

### ***Побудова та аналіз діаграм плавкості з простою евтектикою***

Діаграми плавності цього типу найбільш поширені і характерні для бінарних систем неізоморфних речовин, що не утворюють хімічних сполук, наприклад, свинець-сурма, хлорид калію-хлорид літію,  $\alpha$ -нафтол-нафталін, фенол-метиламін, камфора-бензойна кислота, аспірин- фенацетин та ін.

Фігуративні точки  $t_A$  і  $t_B$  на діаграмі плавкості.4) відповідають температурам плавлення (кристалізації) чистих компонентів А і В. Відповідно до закону Рауля, при додаванні компонента до А температура кристалізації А знижується (див. розд. «Розчини») . Аналогічно при додаванні А до В знижується температура кристалізації В. Лінії  $t_{AE}$  і  $t_{BE}$  називають *лініями ліквідуса*.

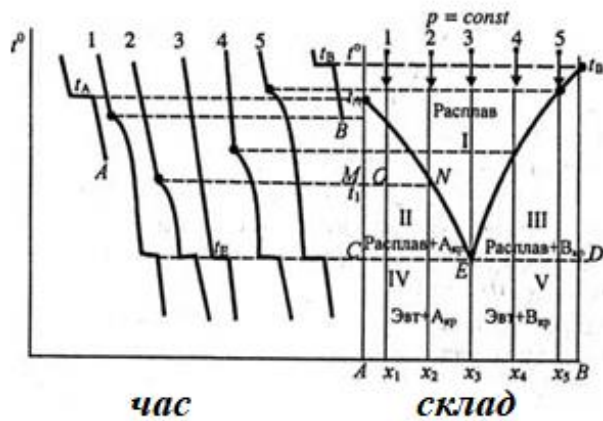


Рис. 4. Побудова діаграми плавкості з простою евтектикою за кривими охолодження

На відміну від чистих компонентів, бінарні суміші кристалізуються (плавляться) не при постійній температурі, а в певному інтервалі температур, що залежить від складу системи. Найнижча температура, при якій закінчується кристалізація розплаву будь-якого складу (або починається плавлення суміші), називається **евтектичною температурою**  $t_E$ . Лінія  $CD$ , що відповідає евтектичній температурі, нижче якої не може існувати рідка фаза, називається **лінією солідуса**.

Точку перетину ліній ліквідусу  $t_AE$  та  $t_BE$  з лінією солідуса  $CD$  називають **евтектичною** (точка  $E$ ), а розплав, склад якого відповідає точці  $x_3$ — **евтектичним розплавом** (він насичений щодо обох компонентів). Суміш дрібних кристалів компонентів  $A$  і  $B$ , що утворюється при охолодженні цього розплаву, називається **евтектичною**, або **евтектикою**. Складові евтектики добре видно під мікроскопом. І можуть бути відокремлені один від одного механічним шляхом або за допомогою розчинників. Як було зазначено вище, для систем, що складаються з розплавлених і твердих речовин, парової фазою і параметром тиску можна знехтувати і тоді правило фаз Гіббса записується так:  $C = K - \Phi + 1$ . Відповідно до цього рівнянням для точок на кривих плавлення число ступенів свободи дорівнює одиниці, тобто довільно і в невеликих межах можна змінювати лише одну змінну, щоб не порушити рівноваги в системі. Інша змінна при цьому змінюється у функціональній залежності від першої. У точці перетину: кривих плавкості, тобто в евтектичній точці  $E$ , в рівновазі знаходяться три фази - дві тверді і розплав, тому  $C = 0$  і в області 1  $C = 2$  отже, довільно і в невеликих межах можна змінювати обидва параметри, не змінюючи числа та виду фаз, що

перебувають у рівновазі, тому що зміна складу розплаву не розглядається як зміна виду цієї фази.

Область II відповідає умовам  $(t, c)$ , при яких співіснують твердий компонент A і розплав з A і B, а область III-розплав з A і B і твердий компонент.

По діаграмі стану можна визначити як число, рівноважних фаз та його склад, а й маси рівноважних фаз для будь-якої точці Про (мал. 3.4) з допомогою правила важеля. Для цього проводять через точку горизонтальну лінію MN, звану **коннодою**, або **нодою**. По точках M та N визначають склад рівноважних фаз. Фігуративної точки Про в області II відповідає система, що містить  $x_1\%$  компонента B. При температурі  $t_1$  вона складається з двох рівноважних фаз: кристалів компонента A (точка M) і розплаву (точка N,  $x_2\%$  компонента). Загальний матеріальний баланс можна у вигляді рівняння  $m_0 = m_1 + m_2$ , де  $m_0$  — маса всієї системи;  $m_1$  и  $m_2$  - маса кристалів та розплаву відповідно. Матеріальний баланс компонента описується рівнянням:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{x_2 - x_1}{x_1} \text{ или } \frac{m_1}{m_2} = \frac{ON}{OM}.$$

Таким чином, маси твердої та рідкої фаз обернено пропорційні довжинам відрізків. OM і ON.

### Діаграми плавкості бінарних систем

Два компоненти, є неізоморфними речовинами, можуть вступати в хімічну взаємодію з утворенням хімічної сполуки  $A_mB_n$ :  $mA + nB \rightarrow A_mB_n$ . Якщо сполука під час плавлення не розголошується (конгруентне плавлення), на діаграмі утворюється гострий максимум (мал. 3.5), якщо розкладається - розмитий максимум.

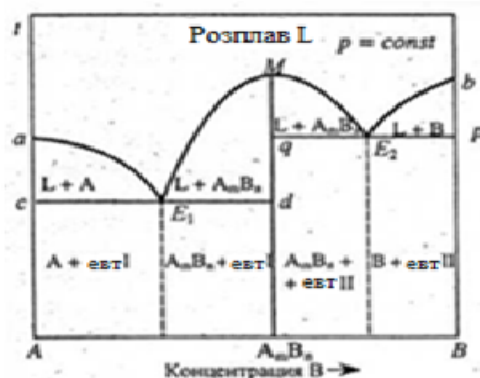


Рис. 5. Діаграма плавкості системи, компоненти якої утворюють стіку хімічну сполуку

Діаграму з хімічною сполукою (Рис. 5) можна уявити, як дві діаграми стану з простою евтектикою. Вона має дві евтектичні точки  $E_1$  і  $E_2$ , що відповідають евтектикам, які з'єднання  $A_mB_n$  утворює з компонентами А і В.

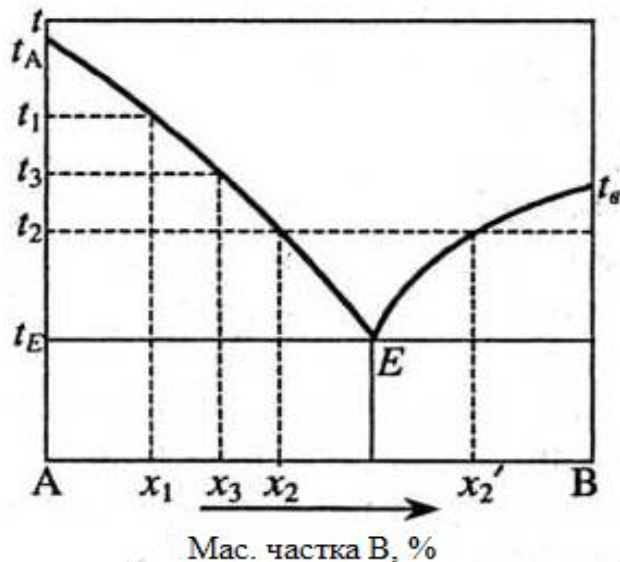
Принцип побудови цієї діаграми такий самий, як і діаграми з простою евтектикою. Ліва частина діаграми утворена речовиною А та хімічною сполукою  $A_mB_n$ , а права - речовиною В та хімічною сполукою  $A_mB_n$ . Сукупність кривих  $aE_1ME_2b$  називається лінією ліквідуса, а сукупність прямих  $cd$  і  $qr$  – лінією солідуса. Максимум на кривій ліквідусу відповідає хімічному сполуці  $A_mB_n$ , оскільки найвищу температуру плавлення мають чисті речовини, а додавання другого компонента знижує температуру плавлення. Отже, праворуч і ліворуч від точки максимуму крива плавкості знижується. Склад хімічної сполуки відповідає абсцисі точки М, яка називається *сингулярною точкою*.

### ***Практичне застосування діаграм плавкості***

Розглянемо деякі аспекти використання діаграм плавності бінарних систем.

#### **Визначення складу бінарних сумішей твердих лікарських речовин.**

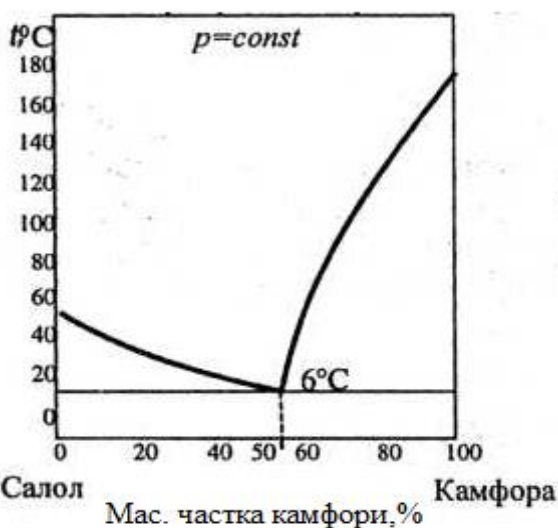
Діаграму плавкості, побудовану одним із методів, використовують для визначення складу контрольної суміші (мал.3.6). Для цього, визначивши температуру кінця плавлення зазначеної суміші, відкладають її значення на осі ординат і проводять через цю точку пряму паралельну осі абсцис. Якщо ізотерма  $t_1$  перетне тільки одну гілку кривої плавкості, то перпендикуляр, опущений з точки перетину на вісь абсцис, дає склад контрольної суміші  $x_1$ . Якщо ізотерма  $t_2$  перетинає обидві гілки діаграми, то для визначення істинного складу контрольної суміші ( $x_2$  або  $x_2'$ ) необхідно порівняти температури кінця плавлення цієї суміші і суміші з добавкою одного з чистих компонентів. Наприклад, у разі коли додавання компонента А призводить до підвищення температури кінця плавлення контрольної суміші ( $t_3 > t_2$ ) істинний склад її визначиться точкою перетину прямої, паралельної осі абсцис, з лівою гілкою лінії ліквідуса, тобто. дорівнюватиме  $x_2$  (рис. 3.6).



**Використання діаграм плавкості для вирішення питання щодо сумісності компонентів у твердих лікарських формах.**

Досить часто при виготовленні екстемпоральної рецептури зустрічаються випадки, коли суміш твердих інгредієнтів розпливається в густу в'язку масу

евтектичних сумішей при виготовленні порошків і є причиною зниження терапевтичної активності лікарських форм і розглядається як фізична несумісність лікарських речовин. того щоб визначити агрегатний стан порошкових сумішей необхідного складу, необхідно побудувати та проаналізувати діаграми плавкості відповідних бінарних систем. На

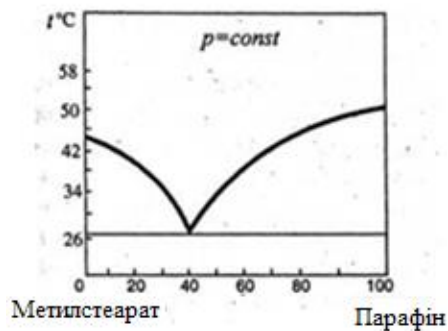


Для  
для

мал.3.7 як приклад представлена діаграма плавкості системи салол-камфору. З цієї діаграми видно, що суміш, склад якої відповідає евтектичній точці (47% салолу 53% камфору), має найнижчу температуру плавлення 6 °С. При кімнатній температурі (20 ± 2 °С) суміші, що містять від ~35 % до ~55 % камфору, будуть у рідкому стані. Тому в рецепті подібні суміші не можуть бути прописані хворому як порошкові композиції. Якщо це необхідно, то при виготовленні таких лікарських форм повинні бути вжиті відповідні запобіжні заходи.

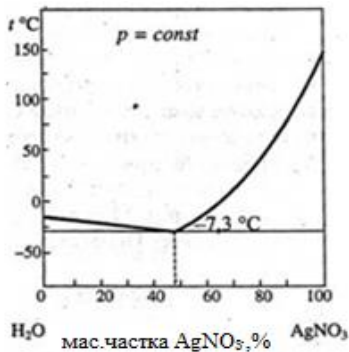
**Раціональний метод підбору складу супозиторіїв**

тіла



Особливістю технології виготовлення супозиторіїв (медичних свічок) є необхідність підбору такої суміші жирових речовин, щоб свічки плавилися за 35—37 °С (температура людини) і не розм'якшувалися при температурі нижче 32 °С. З цією метою будують діаграми плавкості для бінарних сумішей з різних речовин, що використовуються в технології лікарських форм, та вибирають ту, яка найкраще задовольняє поставленим вимогам.

М. Х. Глузманом та Б. І. Дашевською було досліджено ряд бінарних систем з різними компонентами. На рис. 3.8 зображено одну з побудованих ними діаграм плавкості, з якої видно, що для приготування свічок придатна, наприклад, суміш, що складається з 60% парафіну та 40% метилстеарату.



### ***Підвищення biodоступності твердих лікарських форм***

Сехігукі та Обі (1961) був запропонований спосіб підвищення ступеня дисперсності ряду лікарських речовин (сульфаніламідів, барбітуратів та ін), заснований на отриманні евтектичних сумішей зазначених речовин з фізіологічно інертним легкокорозинним носієм, наприклад, тіазолу з сечовиною. Цей метод дозволяє створити тверду лікарську форму, що володіє високим ступенем дисперсності і тому великою питомою поверхнею, завдяки чому збільшується швидкість розчинення та адсорбції речовин, що діють при прийомі всередину.

### **Питання для самоконтролю:**

1. Наведіть способи вираження концентрації розчинів.
2. Чому тиск насиченої пари розчинника над розчином менше, ніж над чистим розчином?
3. Наведіть дві форми закону Рауля.
4. Який розчин називають ідеальним?
5. Які рідини утворюють ідеальні розчини?
6. Чим обумовлені відхилення від закону Рауля?
7. Які властивості розчинів називають колігативними?

8. Чому розчин кипить при більш високій, а замерзає при більш низькій температурі, чим чистий розчинник?
9. У чому полягає фізичний смисл ебуліоскопічної сталої? Кріоскопічної сталої?
10. Який метод називають кріоскопією? Ебуліоскопією?
11. Для чого використовують кріоскопічний метод у фармації?
12. У чому полягає сутність ебуліоскопічного методу визначення складу водно-спиртових сумішей?
13. Що таке осмос? Осмотичний тиск?
14. Яким законам підпорядковується осмотичний тиск розбавлених розчинів?
15. Яку ролі відіграє осмос у життєдіяльності організмів?
16. Які розчини називають ізо-, гіпо-, гіпертонічними?
17. Що називають зворотним осмосом?
18. Сформулюйте і проілюструйте перший і другий закон Коновалова, використовуючи діаграми тиск насиченої пари-склад і температура кипіння-склад.
19. Чи може при кипінні утворюватися пара, збагачена у порівнянні з рідкою фазою менш летким компонентом?
20. За допомогою діаграм кипіння поясніть принцип фракційної перегонки.
21. Чи можна фракційною перегонкою розділити суміш із азеотропом на чисті компоненти?
22. Що залишиться у перегінному кубі при фракційній перегонці азеотропу з максимумом температури кипіння? З мінімумом температури кипіння?
23. Наведіть фазові діаграми обмежено розчинних рідин і поясніть їх.
24. На чому заснована перегонка з водяною парою? Наведіть приклади застосування її у фармацевтичному виробництві.
25. Які величини можна розрахувати за допомогою рівняння Клапейрона–Клаузіуса?
26. Що являє собою діаграма стану? Які дані необхідні для її побудови? Які відомості можна одержати, аналізуючи її?
27. Яка точка на діаграмі стану речовини називається потрійною точкою? Чому дорівнює число ступенів свободи в цій точці?

28. Чому в однокомпонентній системі число ступенів свободи не може бути більше двох?
29. За допомогою діаграми стану води поясніть, яке максимальне число фаз може одночасно перебувати у рівновазі для однокомпонентної системи.
30. Чим пояснити здатність йоду до сублімації?
31. Що таке поліморфізм?
32. Проаналізуйте діаграму стану сірки за допомогою правила фаз Гіббса
33. У чому суть фізико-хімічного аналізу?
34. Термічний аналіз, його практичне застосування у фармації.
35. Що являє собою діаграма плавкості? Способи побудови такої діаграми.
36. Дайте визначення поняттям «евтектична точка», «евтектична температура», «евтектика».
37. Наведіть приклади діаграм плавкості евтектичного типу, які доводиться використовувати у фармацевтичній практиці, зокрема, у технології лікарських форм.
38. Наведіть приклади діаграм плавкості бінарних систем, компоненти яких утворюють одне або декілька хімічних сполук. Укажіть характерні точки на таких діаграмах. Проаналізуйте їх за допомогою правила фаз Гіббса.
39. Який вид має діаграма плавкості для бінарної системи, що складається з ізоморфних речовин? Проаналізуйте її за допомогою правила фаз Гіббса.
40. Яку інформацію можна одержати, застосовучи правило важеля до діаграм плавкості?
41. Як визначити істинний склад бінарної суміші твердих лікарських речовин?

### **Список використаних джерел:**

1. Фізична та колоїдна хімія : базовий підручник для студ.вищ.фарм.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. – 432с. – (Національний підручник).
2. Фізична та колоїдна хімія:підручник/Брускова Д.-М.Я., Кушевська Н.Ф., Малишев В.В. – К.:Університет «Україна», 2020. – 530 с.



3. Фізична та колоїдна хімія / С.О. Самойленко, Н.О. Отрошко, О.Ф. Аксьонова, О.В. Добровольська – Х.:Світ книг, 2018. – 340 с.
4. Колоїдна хімія:теорії і задачі:Навч. посібник. – Львів: «Магнолія 2006», 2019. –292 с.
5. Фізична хімія:теорія і задачі:Навч. посібник. 3-тє вид. перер. і допов. –Київ: Каравела, 2020. –415 с.
6. Волошинець В.А. Фізична хімія:Навчальний посібник / В.А. Волошинець, О.В. Решетняк. –Львів: Вид.Львівської політехніки, 2016. – 172 с.
7. Мчедлов-Петросян М.О. колоїдна хімія: Підручник. 2-ге вид., випр. і доп./ Мчедлов-Петросян М.О., Глазкова О.М., Лебідь В.І., Лебідь О.В., за ред. проф. М.О. Мчедлова-Петросяна. – Х:ХНУ ім. В. Каразіна, 2012. –500 с.
8. Скоробагатий Я.П. Фізична і колоїдна хімія та фізико-хімічні методи дослідження: Навчальний посібник / Я.П. Скоробагатий, В.Ф. Федорко. – Львів, Компакт-ЛВ, 2005. – 248с.
9. Воловик Л.С. Фізична хімія: Підручник. К.: Фірма «Інкос», Центр навчальної літератури, 2007. – 196.
10. Кононський В.І. Фізична та колоїдна хімія. – К.:Каравела, 2017. – 310 с.
11. Яцимирський В.К. Фізична хімія. – К.:Перун, 2010. – 512 с.
12. Яцков М.В., Буденкова Н.М., Міхіна О.І. Фізична та колоїдна хімія. Рівне:НУВГПМ, 2016. – 164 с.
13. Волошинець В.А. Фізична та колоїдна хімія. Фізико-хімія дисперсних систем та полімерів: навч. посіб./В.А. Волошинець. – 3-тє вид. перероб. і допов. – Львів: Видавництво «Львівська політехніка», 2017. –200 с.

## Лекція № 6

### **Тема: Поверхневі явища. Загальна характеристика сорбційних явищ.**

**Актуальність теми:** Більшість лікарських форм є дисперсними системами з великою питомою поверхнею: порошки, таблетки, емульсії, суспензії, мазі і т.д. У виробництві лік велику роль грають такі поверхневі явища, як адсорбція, змочування, адгезія. Питання раціональної технології, стабілізації, збереження, підвищення ефективності терапевтичної дії нерозривно зв'язані з рівнем і досягненнями досліджень в області фізико хімії поверхневих явищ.

**Мета:** Вивчити основи фізико-хімічних процесів, що протікають в поверхневому шарі, поняття про поверхневий натяг та поверхневу активність, сорбційні процеси. Розрізняти фізичні та хімічні взаємодії у поверхневих шарах, що необхідно для з'ясування механізмів дії адсорбентів, вміти розраховувати кількість адсорбенту, в залежності від його питомої поверхні і об'єму субстрата.

**Основні поняття:** *поверхневий натяг, поверхнева енергія, сорбція, адсорбція, абсорбція, когезія, адгезія, хемосорбція, адсорбція, адсорбційна ємність, теорія Ленгмюра, гранична адсорбція, молекулярна адсорбція, іонна адсорбція, вибіркова адсорбція.*

### **План і організаційна структура лекції:**

1. Поверхневі явища.
2. Вільна поверхнева енергія і поверхневий натяг
3. Когезія і адгезія.
4. Явище розтікання. Явище змочування
5. Сорбція. Сорбційні процеси
6. Адсорбція. Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра.
7. Рівняння ізотерми адсорбції Гіббса.
14. Адсорбція на межі «розчин - газ». ПАР.
15. Адсорбція на межі «тверде тіло - розчин»
16. Адсорбція електролітів. Хроматографія.

### **Зміст лекційного матеріалу (текст лекції)**

#### ***Поверхневі явища***

До поверхневих явищ відносяться явища, пов'язані зі специфічними властивостями межуючих шарів двох дотичних фаз (чи середовищ).

Усі ці явища можна розподілити на дві групи:

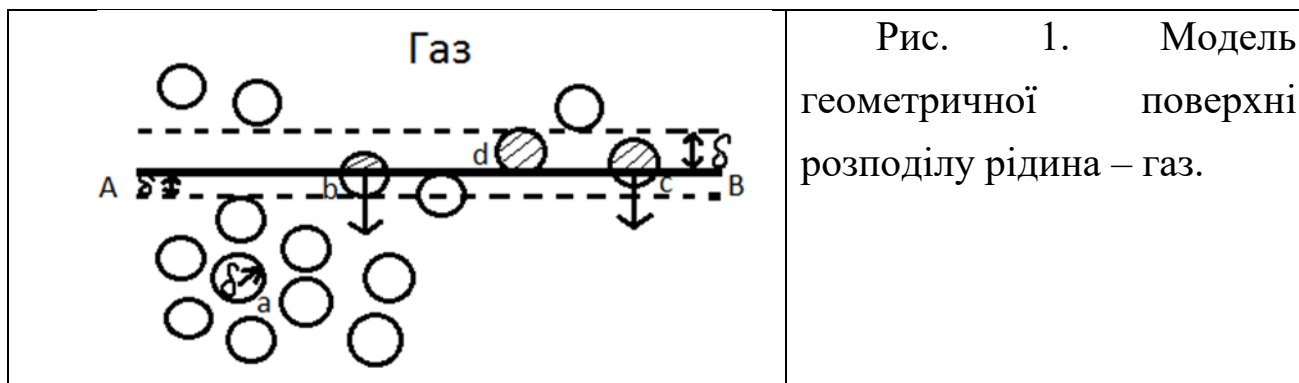
- 1) явища, зв'язані зі змінами форми поверхні розподілу (злипання, змочування, капілярна конденсація і т.і.)
- 2) явища, зв'язані зі зміною складу або будови межуючих шарів (адсорбція).

Багато специфічних властивостей цих систем пояснюються їх величезною питомою поверхнею, завдяки фактори, які зв'язані з гетерогенністю, здобувають велике значення.

Дуже часто границю між дотичними фазами розглядають як проміжний шар, що має визначену, хоча і дуже малу товщину. Такий шар, якому можна вважати своєрідною фазою, називається поверхневим шаром. Особливі властивості границі розподілу фаз зв'язані з тим, що енергетичні характеристики молекул на поверхні й в об'єму фаз різні.

### ***Поверхнева енергія. Поверхневий натяг***

Виникнення поверхневих явищ зумовлено силами міжмолекулярної взаємодії, які особливо яскраво проявляються на межфазних межах розділу. На рис. 1 схематично зображено геометричну поверхню розділу рідина - газ (лінія *AB*). Покажемо, що енергетичний стан молекул, розташованих поблизу геометричної межі розділу та обсягом фаз, відрізняється.



Довільно обрана молекула *a* в об'єму рідини або іншої фази притягується всіма навколишніми молекулами, розташованими на відстані порядку **радіусу сфери дії молекулярних сил**  $\delta \sim 10^{-9}$  м. (рис. 1). Внаслідок симетричного розташування частинок сили тяжіння між ними взаємно врівноважуються та їх рівнодіюча дорівнює нулю. Для молекул *b*, *c*, *d* поблизу поверхні, частина сфери дії міжмолекулярних сил розташована в іншій фазі (наприклад, газі). Інтенсивність міжмолекулярної взаємодії в газі менша, ніж у рідині, оскільки концентрація молекул у газоподібній фазі незрівнянно менша, ніж у рідкій. Рівнодія міжмолекулярних сил у цьому випадку не дорівнює нулю і спрямована перпендикулярно поверхні розділу фаз у бік рідини. Ця сила, віднесена до одиниці площі поверхні розділу, називається **внутрішнім тиском**.

Отже, молекули, розташовані поблизу геометричної поверхні розділу на відстані, меншому  $\delta$  завжди знаходяться під дією сили, що намагається втягнути їх усередину фази. Цим пояснюється прагнення рідини зменшити поверхню до мінімальної. З курсу математики відомо, що найменшою поверхнею при даному обсязі має кулю. Наприклад, крапля рідини за відсутності зовнішніх сил приймає сферичну форму.

Збільшення площі поверхні розділу фаз пов'язане з переходом молекул із глибини фази на поверхню, для чого необхідно здійснити роботу проти сил внутрішнього тиску. Ця робота  $dA$  *оборотних ізотермічних умовах* пропорційна площі поверхні, що утворюється  $dS$ :

$$- dA = \sigma \cdot dS \quad (1)$$

де  $\sigma$  — коефіцієнт пропорційності, званий *поверхневим натягом*. Фізичний сенс  $\sigma$  у тому, що він чисельно дорівнює роботі освіти одиниці поверхні. Робота, витрачена збільшення площі поверхні, перетворюється на потенційну енергію молекул поверхневого шару. Звідси випливає, що молекули поверхневого шару набувають надлишкового запасу енергії в порівнянні з молекулами всередині фази, званий *поверхневою енергією*. Залежно від умов ( $p = \text{const}$  або  $V = \text{const}$ ) збільшується енергія Гіббса  $G^s$  або енергія Гельмгольца  $F^s$ . Тоді фізичний зміст поверхневого натягу може бути розшифрований з урахуванням

$$\sigma = \left( \frac{\partial F}{\partial S} \right)_{T, p, n_i} \quad \text{або} \quad \sigma = \left( \frac{\partial G}{\partial S} \right)_{T, p, n_i} \quad (2)$$

як питома *надлишкова поверхнева енергія*. Розмірність поверхневого натягу  $[\sigma] = \text{Дж/м}^2 = \text{Н/м}$ . Величина  $\sigma$  є важливою молекулярною константою (при  $T = \text{const}$ ). Разом з такими параметрами, як дипольний момент  $\mu$ , поляризуємість  $\alpha$  і діелектрична проникність  $\epsilon$ , вона характеризує інтенсивність поля молекулярних сил, що позначається загальним терміном *полярність* рідини. Нижче наведено значення поверхневого натягу для деяких рідин на межі з повітрям при 20°C.

Таблиця 1. Значення поверхні натягу для деяких рідин на межі з повітрям 20 °С.

Речовина	$\sigma \cdot 10^3,$ Дж/м <sup>2</sup>	Речовина	$\sigma \cdot 10^3,$ Дж/м <sup>2</sup>
Вода	72,7	Оцтова	27,8

		кислота	
Гліцерин	63,4	Етанол	22,8
Сеча	66	Гексан	18,4
Жовч	48		
Сироватка крові людини (при 38 °С)	46-47		

Поверхневий натяг на межі розділу рідини і газу або двох рідин, що не змішуються, визначають експериментально різними методами. Пряме визначення  $\sigma$  твердих тіл неможливе, тому його оцінюють побічно. Міжфазний натяг на межі двох рідин, що не змішуються, можна розрахувати за **правилом Антонова**

$$\sigma_{p-p} = \sigma_{p-g}^{(1)} - \sigma_{p-g}^{(2)}, \quad (3)$$

де  $\sigma_{p-p}$  - міжфазний натяг на межі розділу між насиченими розчинами першої рідини у другій та другій у першій;

$\sigma_{p-g}^{(1)}$  - поверхневий натяг на кордоні з газом (повітрям) насиченого розчину рідини 2 рідини 1;

$\sigma_{p-g}^{(2)}$  - поверхнєве натяг на кордоні з газом (повітрям) насиченого розчину рідини 1 рідини 2.

З термодинаміки випливає, що будь-яка гетерогенна система прагне зменшити до мінімуму поверхневу енергію.  $G_s = \sigma \cdot S$  (при  $p$  і  $T = const$ ). Це виявляється або в самовільному зменшенні міжфазної поверхні (при перекристалізації з насичених розчинів дрібні кристали мимоволі ростуть; в дисперсних системах відбуваються процеси коагуляції, тобто змінюються форма і кривизна поверхні), або у зменшенні поверхневого натягу (процеси адсорбції і т.і.).

Отже, наявність у міжфазних шарів надлишкової вільної енергії призводить до різноманітних поверхневих явищ. Їх можна умовно поділити на дві групи. До першої групи відносять явища, пов'язані зі зміною форми поверхні розділу (змочування, адгезія та ін.). До другої групи відносять, наприклад, адсорбцію, пов'язану із зміною складу поверхневого шару.

### ***Когезія та адгезія***

Взаємодія молекул, атомів, іонів всередині однієї фази (гомогенної частини

системи) називається **когезією** (зчепленням).

Для рідин і багатьох твердих тіл когезійні сили є нічим іншим, як силами міжмолекулярної (вандерваальсової) взаємодії. Воно відрізняється від хімічної взаємодії відсутністю специфічності та насиченості, невеликими енергіями, проявом на значно більших відстанях. Розрив міжмолекулярних зв'язків призводить до формування

поверхні, здатної утворювати ван-дер-ваальсові та водневі зв'язки з молекулами, що потрапляють на цю поверхню.

Когезія відображає міжмолекулярну взаємодію всередині фази, тому її можуть характеризувати такі параметри, як енергія кристалічних ґрат, внутрішній тиск, температура кипіння та ін. Але найбільш уживаною кількісною характеристикою стала запропонована Гаркінсом **робота когезії**, визначається витратою енергії на оборотний ізотермічний розрив тіла за перерізом, що дорівнює одиниці площі (рис. 2). Внаслідок того, що при розриві утворюються дві нові поверхні, площа яких становить дві одиниці, робота когезії дорівнює подвоєному значенню поверхневого натягу на межі з газом:

$$A_k = 2\sigma \quad (4)$$

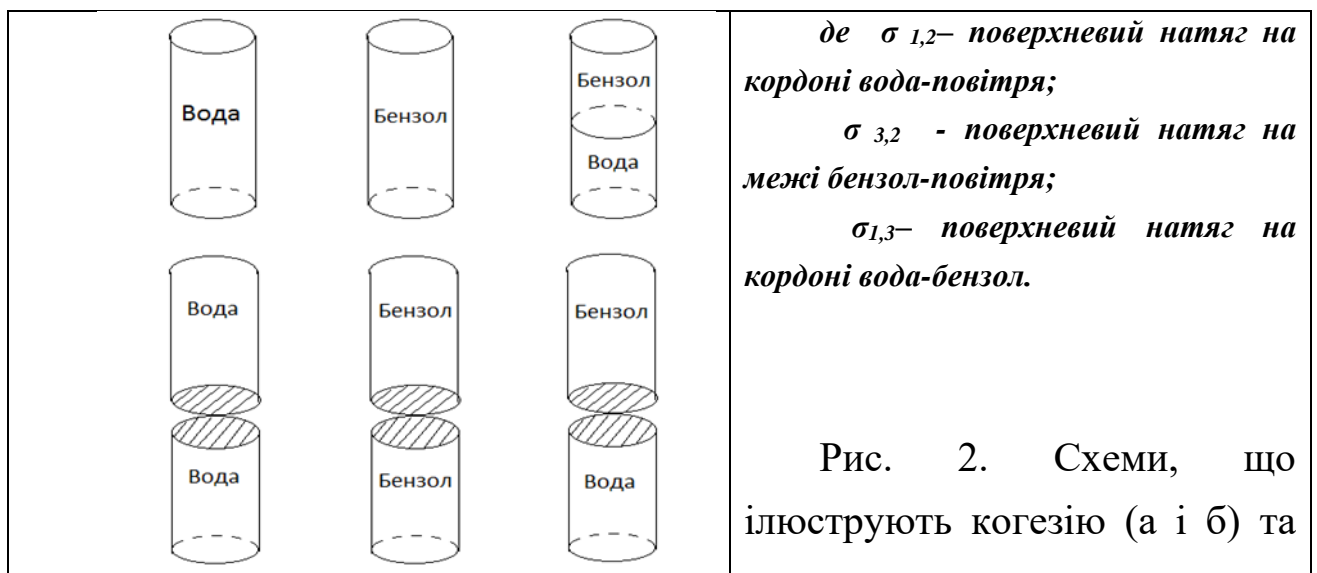
$A_k$  називають ще когезійною міцністю, або міцністю на розрив (оборотний). Наприклад, для води при 298 К

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

а для бензола

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

Ця робота витрачається на подолання сил зчеплення між однорідними молекулами води (бензолу) (рис. 2, а, б) чи іншого речовини.



а	б	в	адгезію (в).
---	---	---	--------------

Розглянемо інший випадок: на стовп води нашарований стовп бензена. Якщо розділити його по поверхні розділу вода-бензол, утворюються дві нові поверхні: вода-повітря та бензен-повітря. Витрачена цього енергія дорівнює сумі поверхневих натягів відповідних меж розділу. Одночасно зникне поверхня розділу вода-бензол, тобто звільниться енергія, що дорівнює поверхневому натягу на межі вода-бензол. Робота, витрачена на подолання сил зчеплення між молекулами двох взаємно нерозчинних рідин на одиничній площі, називається **роботою адгезії** (рівняння Дюпре):

$$A_a = \sigma_{1,2} + \sigma_{3,2} + \sigma_{1,3}, \quad (5)$$

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

Гаркінс запропонував використовувати роботу когезії та роботу адгезії як критерій **явища розтікання**. Припустимо, що на деяку поверхню (тверду або рідку), наприклад, на воду нанесли краплю рідини. Якщо сили тяжіння між молекулами рідини більше сил тяжіння між молекулами рідини та молекулами води, то рідина придбає форму краплі і розтікання не відбудеться. Навпаки, якщо когезія рідини буде меншою за адгезію по відношенню до води, відбудеться її розтікання по поверхні води. Звідси випливає, що критерієм розтікання може бути різниця  $f = W_a - W_c$ , яку Гаркінс назвав **коефіцієнтом розтікання**. Він є зміною (зі зворотним знаком) вільної поверхневої енергії одиниці поверхні, що відбувається при розтіканні рідини. Якщо  $f > 0$ , то рідина буде розтікатися поверхнею, оскільки цей процес супроводжується зменшенням вільної поверхневої енергії і відбувається мимоволі. Так, робота когезії  $A_k$  для бензолу складає  $56,36 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>, отже,  $f = (65,13 - 56,36) \cdot 10^{-3} = 8,77 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>  $> 0$ , тобто крапля бензолу, нанесена на водну поверхню, розтікатиметься.

### **Змочування**

При нанесенні краплі рідини на поверхню твердого тіла можна спостерігати два крайні випадки: крапля приймає форму, близьку до сферичної (крапля води на поверхні парафіну), або вона розтікається поверхнею твердого тіла (крапля води

на поверхні хімічно чистого скла) (рис. 3) . Можливі також перехідні випадки залежно від співвідношення інтенсивності міжмолекулярної взаємодії, з одного боку, між молекулами рідини, а з іншого — між молекулами рідини та твердого тіла.

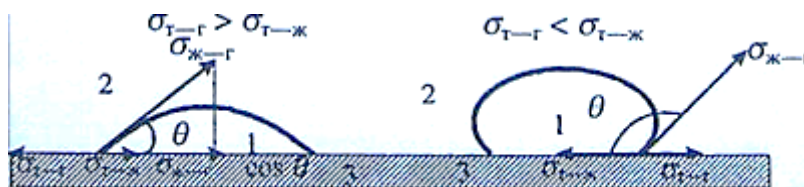


Рис. 3. Змочування та крайовий кут: 1 – рідина; 2 – газ; 3 – тверде тіло.

Сукупність явищ, що протікають на межі трьох фаз, називають **змочуванням**. **Мірою змочування** є рівноважний кут, який нанесена крапля утворює з твердою поверхнею. Його визначають як **кут між поверхнею твердого тіла і дотичною, у точці дотику трьох фаз (рис.3) і називають крайовим кутом або кутом змочування** ( $\theta$ ). Крайовий кут завжди вимірюють з боку рідини, він може змінюватися в межах від  $0$  до  $180^\circ$ .

Лінія, по якій поверхня розділу рідина (1)-газ (2) стикається з поверхнею твердого тіла (3), називається **периметром змочування**. Він є межею взаємодії цих трьох фаз. Таким чином, на одиниці довжини периметра змочування діють три сили  $\sigma$  ( $p-g$ ),  $\sigma$  ( $m-g$ ),  $\sigma$  ( $p-m$ ), що позначені відповідними векторами. При утворенні крайового кута  $\theta$  всі три сили повинні врівноважувати одна одну. Умову рівноваги можна записати як

$$\sigma_{p-g} + \sigma_{p-g} \cdot \cos\theta = \sigma_{т-г}, \text{ або } \cos\theta = \sigma_{т-г} - \sigma_{p-g} / \sigma_{p-g} \quad (6)$$

де  $\sigma_{p-g}$ ,  $\sigma_{m-g}$ ,  $\sigma_{p-m}$  поверхневі натяги відповідно на межах рідина – газ, тверде тіло – газ, тверде тіло – рідина.

Це — **рівняння Юнга**. Величину  $\cos\theta$ , що характеризує здатність рідини змочувати поверхню, називають **змочуванням** і позначають  **$B$** . Таким чином, повної незмочуваності відповідає умова:  $\theta = 180^\circ$ ,  $B = \cos\theta = -1$ ; повної змочуваності:  $\theta = 0^\circ$ ,  $B = \cos\theta = 1$ . Наприклад, вода на поверхні різних твердих тіл в атмосфері повітря утворює такі крайові кути.:  $\theta = 0^\circ$  (кварц),  $\theta = 69^\circ$  (тальк),  $\theta = 106^\circ$  (парафін),  $\theta = 108^\circ$  (фторопласт).

Ця тверда поверхня тим краще змочується рідиною, чим менше сили зчеплення між молекулами, що її утворюють (когезія) і чим більше сили прилипання між молекулами рідини і твердого тіла (адгезія). Тому критерій змочування можна висловити через роботу адгезії  $A_a$  та роботу когезії  $A_c$ . Для системи тверде тіло – рідину можна записати  $A_a = \sigma_{p-g} + \sigma_{т-г} - \sigma_{p-г}$ . Враховуючи (6)



отримуємо:

$$A_a = \sigma_{p-z} (1 + \cos\theta). \quad (7)$$

Це співвідношення називають *рівнянням Дюпре—Юнга*. Воно дозволяє розрахувати роботу адгезії за експериментально вимірними значеннями  $\sigma_{p-g}$  і  $\cos\theta$ . Звідси видно, що чим більше адгезія, тим більше  $\cos\theta$ , тобто змочування.

Так як  $A_k = 2 \sigma_{p-g}$ , то рівняння (7) можна записати у вигляді:

$$\cos\theta = \frac{2W_a - W_c}{W_c} \quad (8)$$

Таким чином, чим більша різниця між роботами адгезії та когезії (тобто коефіцієнт розтікання  $f = A_a - A_k$ ), тим краще рідина змочує поверхню.

Великий практичний інтерес має випадок змочування на межі дотику твердої фази з двома рідинами, що не змішуються, що різняться за типом молекулярних зв'язків (полярною, наприклад, водою, і неполярною, наприклад, вуглеводнем).

П. А. Ребіндер для таких випадків запропонував запровадити поняття *вибіркового змочування*. Про рідину, яка краще змочує тверду поверхню, говорять, що вона виявляє вибіркоче змочування. Якщо вода вибірково змочує тверду поверхню ( $\theta < 90^\circ$ ,  $B > 0$ ), то останню називають *гідрофільною (олеофобною)*. Речовини з гідрофільними поверхнями: кварц, целюлоза, силікат, гіпс, скло та ін.

Якщо ж тверде тіло краще змочується неполярним вуглеводнем, а для води  $\theta < 90^\circ$  і  $B < 0$ , то його поверхня називається *гідрофобною (олеофільною)*. Речовини з гідрофобними поверхнями: графіт, вугілля, тальк, сірка, парафін, сульфіді важких металів та ін.

Відповідно до другого закону термодинаміки, змочування є мимовільним процесом, оскільки воно супроводжується зменшенням поверхневої енергії, отже, при змочуванні повинно виділятися тепло. *Теплота змочування* може служити критерієм змочування в тих випадках, коли неможливо експериментально визначити  $\theta$ , наприклад, при змочуванні рідиною порошоків.

Це має велике значення для медицини, технології ліків та інших галузей науки та виробництва. Визначаючи теплоти змочування поверхні полярним і неполярним розчинниками, можна оцінити її гідрофільність.

Для визначення гідрофільності поверхонь порошкоподібних тіл П. А. Ребіндер запропонував використовувати відношення теплоти змочування її водою

$q_1$  до теплоти змочування бензолом (або гексаном)  $q_2 : \beta = q_1 / q_2$ . Як видно з даних, наведених у таблиці 3, для гідрофільної поверхні  $\beta > 1$ , для гідрофобної -  $\beta < 1$ .

**Таблиця 3. Теплота змочування та коефіцієнти гідрофільності порошкоподібних речовин.**

Речовина	Теплота змочування, Дж/г			$\beta = \frac{q_1}{q_2}$
	водою	гексаном	бенzenом	
Вугілля	31,8	93,2		0,34
активоване	6,3	6,7		0,94
Графіт	38,1	18,4		2,1
Силікагель	96,1		5,4	17,8
SiO <sub>2</sub>	145,9		4,2	34,7
Крохмаль				
Агар-агар				

### **Сорбція. Сорбційні процеси**

Якщо внести у водний розчин оцтової або іншої карбонової кислоти тверду речовину, наприклад, порошок активного вугілля, то на поверхні розділу фаз, що утворилася, відбудеться накопичення молекул розчиненої речовини. Причому далі за поверхневий шар це переміщення молекул не піде. Аналогічне явище спостерігатиметься при контакті вугілля з повітрям, в якому є фосген, хлор або інші гази в стані, далекому від насичення.

Розглянемо інший приклад. Якщо порошок оксиду кальцію привести до контакту з діоксидом вуглецю, диспергованим у повітрі, збільшення концентрації газу в поверхневому шарі супроводжуватиметься хімічною реакцією з утворенням нової твердої фази – карбонату кальцію. Крім того, діоксиду вуглецю буде проникати з поверхневого шару всередину зерен порошку, утворюючи там карбонат кальцію. Отже, процес протікає як на поверхні, так і у обсязі системи.

Наведені приклади не вичерпують всіх явищ, що мають місце в гетерогенних системах та пов'язаних із зміною концентрації компонентів. Усі подібні процеси Дж. Мак-Бен назвав **сорбційними**. Отже, сорбцією називають зміну концентрації одного або кількох компонентів у гетерогенній системі. **Сорбентами**

називаються поглинаючі речовини, незалежно від їх агрегатного стану та ступеня дисперсності (наприклад, тверді сорбенти – активне вугілля, силікагель; рідкий сорбент – краплі емульсії; газоподібний сорбент – бульбашки піни).

Розглянемо спочатку жорсткі сорбенти. Процеси, що завершуються в поверхневому шарі, можна розділити на *адсорбцію* і *поверхневі хімічні реакції*.

Процеси, що протікають не тільки на поверхні, але і в об'єму твердого сорбенту поділяють на *абсорбцію, хемосорбцію та капілярну конденсацію*. Прикладом абсорбції може бути поглинання водню платиною або нікелем. Хемосорбція спостерігається при поглинанні діоксиду вуглецю оксидом кальцію, вона супроводжується збільшенням кількості фаз у системі, на відміну поверхневих хімічних реакцій. Капілярна конденсація відбувається при контакті пористих сорбентів з паром, що легко конденсується: води, спирту, бензолу та інших рідин.

На поверхні рідин або газів різного ступеня дисперсності сорбційним процесом буде *адсорбція*, наприклад, на межі розділу повітря-рідина, або рідина-рідина, як це має місце в пінах або емульсіях.

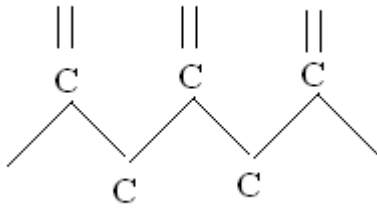
*Абсорбція* спостерігається при поглинанні інертного газу всім обсягом рідкої фази, а хемосорбції - при хімічній взаємодії, наприклад, при поглинанні аміаку краплями води або розчином хлороводневої кислоти. На відміну від хемосорбції на твердих сорбентах, у цьому випадку, зазвичай, відсутні умови створення нової фази.

З усіх наведених явищ адсорбція найпоширеніша у природі, вона грає значної ролі у процесах життєдіяльності рослинних і тваринних організмів людини. Велике значення *адсорбція* має для колоїдної хімії, гетерогенного каталізу, у фармації, тому зупинимося докладніше на розгляді явища адсорбції.

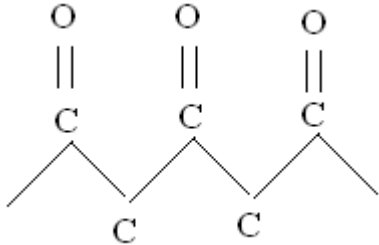
### *Адсорбція. Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра*

Ленгмюр на початку ХХ століття запропонував теорію адсорбції газів на твердих тілах, молекулярно-кінетичні уявлення. Аналізуючи ці результати, Тейлор дійшов висновку, що адсорбція відбувається не на всій поверхні, а лише на особливих активних точках (кутах, ребрах кристалів, мікрровиступах поверхні, де знаходяться атоми, що мають ненасичені вільні валентності (рис. 1).

Так, на поверхні вугілля знаходяться атоми вуглецю із вільними валентностями.



які можуть приєднувати до себе, наприклад, атоми кисню:



**Ленгмюр** узагальнив накопичені експериментальні дані та сформулював **основні положення** своєї теорії:

1. *Адсорбція є локалізованою в адсорбційних центрах, кожен із яких взаємодіє лише з однією молекулою адсорбтиву, у результаті утворюється мономолекулярний шар.*

2. *Адсорбційні центри є енергетично еквівалентними.*

3. *Адсорбційні молекули не взаємодіють одна з одною.*

4. *Адсорбція є оборотним процесом.*

Крім того, Ленгмюр вважав, що адсорбція відбувається за рахунок адсорбційних сил, які носять характер ван-дер-ваальсових сил.

Виходячи з наведених вище положень, Ленгмюр вивів загальне рівняння ізотерми локалізованої адсорбції, яке можна використовувати для опису не тільки адсорбції газів, а й розчинених речовин на різних межах розділу.

Розглянемо висновок рівняння ізотерми адсорбції для газів.

Припустимо, що поверхня твердого адсорбенту, що має деяку кількість правильно розташованих у ній активних центрів, перебуває у контакті з газом. Відомо, що молекули в газовій фазі перебувають у тепловому русі. Вони можуть мати тверду поверхню і затримуватися на активних центрах, тобто. адсорбуватись на них. Адсорбовані молекули залишаються деякий час пов'язаними на активних центрах (цей час називають тривалістю життя в адсорбованому стані). Внаслідок флуктуації енергії деякі адсорбовані молекули відриваються від центрів і повертаються до газової фази, тобто, відбувається десорбція.

Припустимо, що на поверхні в  $1 \text{ м}^2$  частина  $\theta$  зайнята адсорбованими молекулами, а частина  $1 - \theta$  залишається вільною. Величина  $\theta$  дорівнює відношенню адсорбованої кількості речовини  $A$  до максимальної кількості  $A_\infty$  при

повному заповненні поверхні:  $\theta = \frac{A}{A_\infty}$  і є ступенем заповнення поверхні.

Молекули адсорбуються, утворюючи мономолекулярний шар, тому вже зайнятої

частини поверхні вони можуть адсорбуватися. Швидкість адсорбції  $v_{\text{адс}}$  пропорційна тиску газу  $p$  (або об'ємної концентрації з газу або розчину) та частці

вільної поверхні  $1 - \theta$ :  $v_{\text{адс}} = k_1 c (1 - \theta)$ . Швидкість десорбції  $v_{\text{дес}}$  пропорційна

$\theta$ , оскільки цей процес відбувається лише на зайнятій поверхні:  $v_{\text{дес}} = k_2 \theta$ .

Адсорбційна рівновага встановлюється тоді, коли швидкість адсорбції  $v_{\text{адс}}$  стає

рівною швидкості десорбції  $v_{\text{дес}}$ . Тоді маємо:  $k_1 c \cdot (1 - \theta) = k_2 \cdot \theta$ . Звідси:

$$\theta = \frac{A}{A_\infty} = \frac{k_1 c}{k_1 c + k_2}$$

$$\text{або} \quad A = A_\infty \frac{Kc}{1 + Kc}, \quad (1)$$

$$K = \frac{k_1}{k_2}$$

де  $K$  є константою рівноваги адсорбції.

Вираз (1) називають *рівнянням ізотерми мономолекулярної адсорбції Ленгмюра*.

Концентрації газів і парів пропорційні парціальним тискам, тому для них ізотерма адсорбції набуває вигляду:

$$A = A_\infty \frac{Kp}{1 + Kp}. \quad (2)$$

Константи рівняння Ленгмюра мають певний фізичний сенс:  $A_\infty$  (*граничне значення адсорбції*) являє собою кількість адсорбтиву, адсорбоване одиницею маси (або одиницею площі) адсорбенту, що відповідає повному заповненню всіх активних центрів. Величину  $A_\infty$  ще називають *ємністю адсорбційного моношару*,

так як вона дорівнює числу адсорбційних центрів, що припадають на одиницю площі поверхні або на одиницю маси адсорбенту (згідно з моделлю адсорбції по Ленгмюру). Фізичний зміст константи  $D_0$  стає зрозумілим, якщо розв'язати

рівняння (1) щодо  $K$ : 
$$K = \frac{1}{c} \cdot \frac{A}{A_\infty - A}. \quad \text{Звідси} \quad K = \frac{1}{c}, \quad \text{якщо} \quad \frac{A}{A_\infty - A} = 1.$$

Отже, дорівнює величині, зворотній концентрації (або тиску), при якій адсорбції

$$A = \frac{A_\infty}{2}.$$

дорівнює половині граничного значення:

Рівняння Ленгмюра добре описує ізотерму адсорбції, даючи при мінімальних і високих значеннях  $p$  (або  $C$ ) приблизно лінійні ділянки на графіці, чого не дає рівняння Фрейндліха.

При великих значеннях  $p$  ( $c$ ) у знаменнику рівняння Ленгмюра можна знехтувати одиницею в порівнянні з  $Kp$  ( $Kp \gg 1$ ) і тоді маємо:  $A = A_\infty$ , тобто кількість адсорбованої речовини не залежить від рівноважного тиску. Це відповідає прямолінійній ділянці ізотерми, що йде паралельно осі тисків, що також узгоджується з експериментом. У сфері середніх тисків застосовують рівняння (2).

Для знаходження констант  $A_\infty$  і  $K$  використовують лінійну форму рівняння Ленгмюра:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_\infty} + \frac{1}{A_\infty \cdot K} \cdot \frac{1}{c}. \quad (3)$$

Представляючи експериментальні дані графічно як залежності  $\frac{1}{A} = f\left(\frac{1}{c}\right)$ , легко знайти значення  $K$  і  $A_\infty$  (рис. 1).

З отриманих констант вперше було визначено реальні розміри органічної молекули колоїдно-хімічним методом, що стало значним досягненням теорії Ленгмюра.

Розраховані за формулою Ленгмюра величини адсорбції не завжди збігаються зі значеннями, отриманими експериментальним шляхом, що не дозволяє застосовувати рівняння до всіх випадків адсорбції..

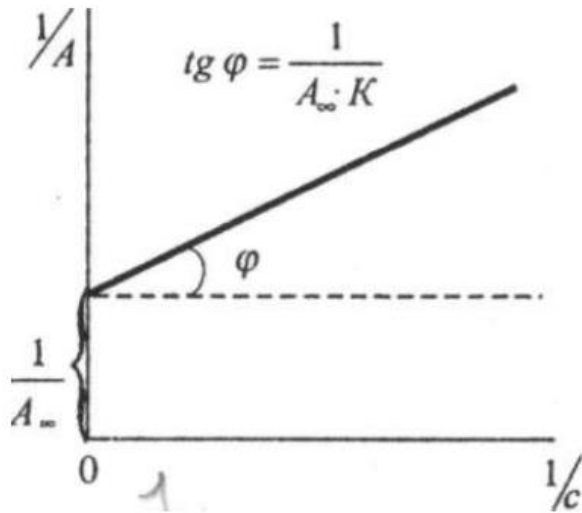


Рис. 1. Лінійна форма ізотерми адсорбції Ленгмюра

Як вище зазначалося, теорія Ленгмюра справедлива за умови утворення мономолекулярного шару. Ця вимога виконується досить суворо для оборотної хемосорбції, фізичної адсорбції газів при невеликих тисках і температурах вище за критичну (при відсутності конденсації на поверхні адсорбенту), а також при адсорбції з розчинів.

Проте слід підкреслити, що теорія Ленгмюра не втратила свого практичного значення й у час. Вона застосовується для інженерних розрахунків у складних технологічних процесах, де адсорбція супроводжується конвекцією, дифузією та іншими явищами. Так, визначивши за даними експерименту граничну адсорбцію  $A_\infty$  і знаючи площу  $S$  поперечного перерізу адсорбованої молекули, можна дати оцінку питомої поверхні адсорбенту, каталізатора і т. д.:

$$S_{уд} = A_\infty \cdot N_A \cdot S. \quad (4)$$

### ***Теорія полімолекулярної адсорбції БЕТ***

Багато експериментальних даних свідчать про те, що утворення мономолекулярного шару не компенсує повністю надмірну поверхневу енергію. Зв'язування адсорбтиву адсорбентом може продовжуватися і далі, що призводить до появи другого, третього та наступних адсорбційних шарів. Зокрема, таке явище спостерігається, коли гази і пари адсорбуються при температурах нижче критичної. Для подібних випадків експериментальна ізотерма адсорбції має вигляд, представлений на рис. 2.

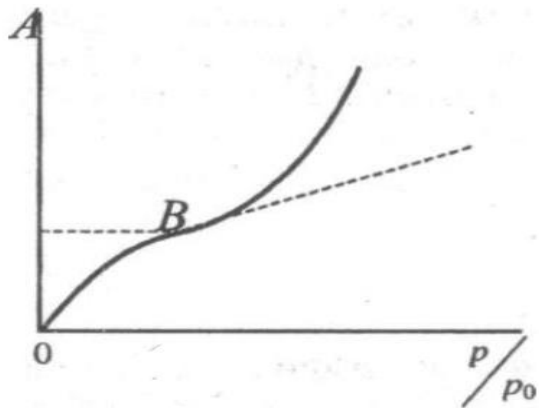


Рис.2. S- образна ізотерма полімолекулярної адсорбції (при температурі нижче критичної)

На відміну від ізотерми Ленгмюра, ця крива, починаючи від точки (точки перегину S-ізотерми) круто піднімається догори. Такий вид ізотерми свідчить про те, що після утворення мономолекулярного адсорбційного шару адсорбція триває. П.

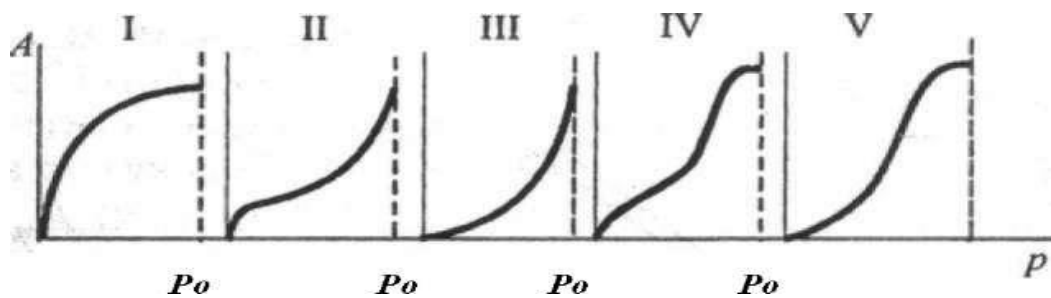
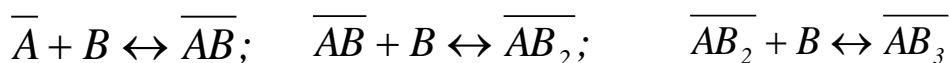


Рис. 3. Типи ізотерм адсорбції

Ці ізотерми описуються теорією полімолекулярної адсорбції БЕТ, названої за початковими літерами прізвищ її авторів (Брунауер, Еммет, Теллер). Вона є спробою дати уніфіковану теорію фізичної адсорбції. Авторами була збережена модель Ленгмюра, згідно з якою на поверхні адсорбенту рівномірно розподілено активні центри, здатні утримувати молекули адсорбтиву. Поверхня вважали однорідною і вважали, що адсорбовані молекули не взаємодіють у межах одного шару (по горизонталі). Додатковим припущенням було уявлення про утворення полімолекулярних прошарків. Кожна молекула першого шару може бути адсорбційним центром для молекул, що утворюють другий шар, і т.д. Тоді процес адсорбції можна зобразити у вигляді послідовних квазіхімічних реакцій:



В результаті утворюється адсорбційний шар, схема якого наведена на рис. 4.



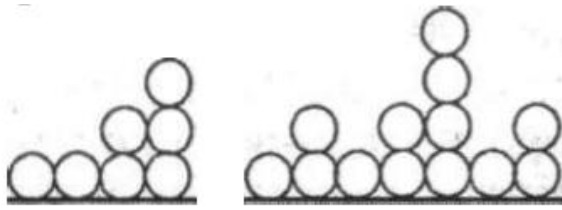


Рис. 4. Модель рівноважного адсорбційного шару

Виходячи з цих положень і враховуючи динамічний характер адсорбції (як і Ленгмюр), Брунауер, Еммет і Теллер вивели рівняння ізотерми полімолекулярної адсорбції.  $A=f(p)$ :

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot C \cdot P / P_0}{\left(1 - P / P_0\right) \left[1 + (C - 1) P / P_0\right]} \quad (5)$$

#### ***Рівняння ізотерми адсорбції Гіббса***

Дж. Гіббс застосував закони термодинаміки до поверхневих явищ і не з'ясовуючи природу сил, які призводять до адсорбції речовини на межі розділу фаз, та механізму явища, вивів рівняння зв'язку між адсорбцією  $\Gamma$  та зміною поверхневого натягу з концентрацією розчину. Так, для розрахунку адсорбції у реальному розчині придатне рівняння Гіббса у наступній формі:

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{da} \quad (6)$$

де  $a$  — рівноважна активність речовини в об'єму розчину.

У розбавлених розчинах можна вважати, що  $a \approx c$ , де  $c$  — рівноважна концентрація речовини, тоді рівняння використовують у менш суворому записі

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \quad (7)$$

Для ідеальних газів

$$\Gamma = -\frac{p}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dp} \quad (8)$$

#### ***Адсорбція на межі «розчин - газ»***

Як зазначалося, причиною адсорбції є здатність розчинених речовин змінювати поверхневий натяг розчинника. Склад поверхневого шару чистої рідини (розчинника) не відрізняється від складу об'єму рідини. Розчинення речовини, що має поверхневий натяг  $\sigma$ , відмінне від поверхневого натягу розчинника  $\sigma_0$  призводить до зміни складу поверхневого шару. У міру збільшення концентрації *поверхнево-активної речовини* (ПАР) поверхневий натяг розчинів зменшується (рис. 1, а), тобто знижується вільна енергія поверхневого шару. Таким чином, молекули ПАР спонтанно накопичуються на поверхні розділу фаз у надмірній, порівняно з об'ємом, кількості, тобто відбувається позитивна адсорбція:  $\Gamma > 0$  (рис. 1, б). По відношенню до межі розділу вода (полярний розчинник) повітря, *поверхнево-активними речовинами* є органічні речовини, що мають *дифільна будова молекули*, наприклад жирні кислоти, спирти, кетони, мила та ін. Вони містять у своєму складі неполярну частину - зокрема, вуглеводневий радикал і полярну частину, представлену функціональними групами —COOH, —OH, —NH<sub>2</sub>, —SO<sub>2</sub>OH і т.д. Вуглеводневі ланцюги гідрофобні, причому, чим довший ланцюг, тим сильніше виражені гідрофобні властивості молекули ПАР, тим сильніше вона виштовхується на поверхню і тим більше молекул накопичується в поверхневому шарі. Полярні групи, що володіють спорідненістю до води (гідрофільні), гідратуються і зумовлюють хорошу розчинність ПАР у воді.

*Поверхнево-інактивні речовини* при розчиненні прагнуть перейти в об'єм розчину, їх концентрація на межі розділу фаз стає меншою, ніж в обсязі, отже адсорбція буде негативною:  $\Gamma < 0$  (рис. 1, б).

Це тим, що енергія взаємодії їх молекул з молекулами розчинника вище, ніж енергія взаємодії молекул розчинника між собою. Поверхнево-інактивними речовинами по відношенню до межі розділу водо-повітря є неорганічні електроліти —

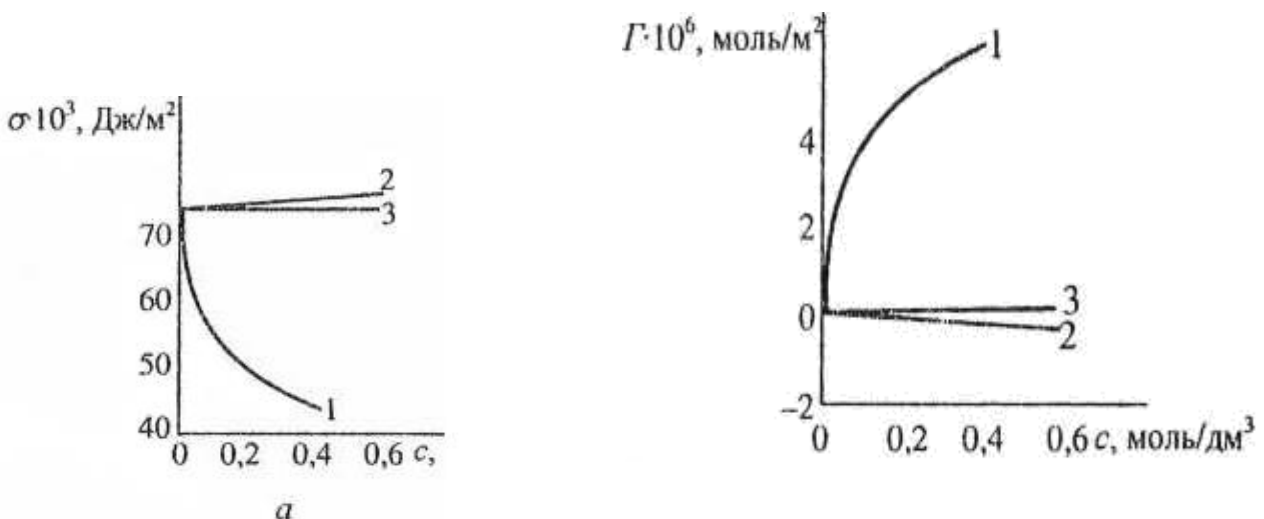


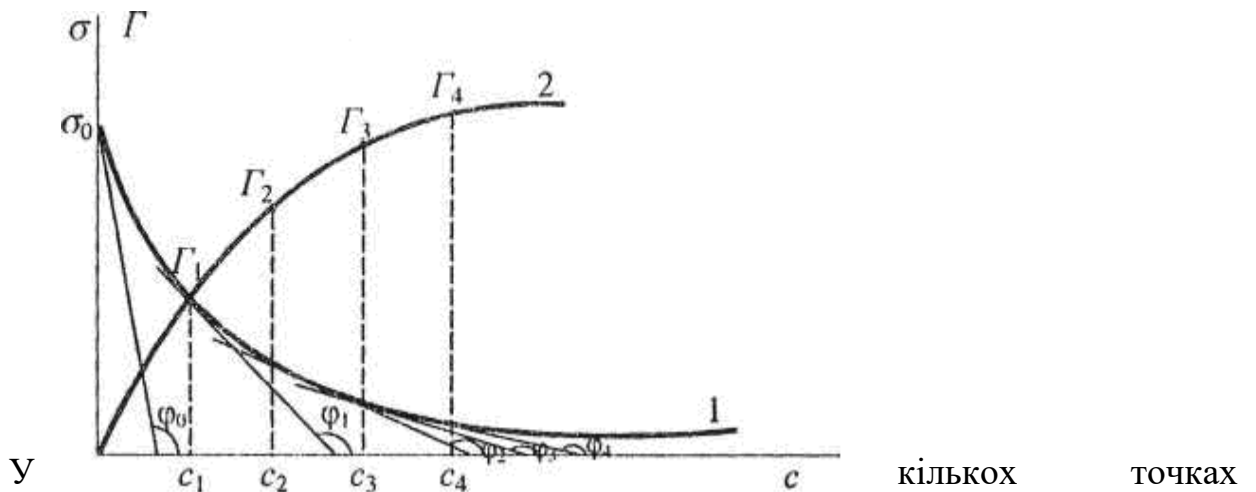
Рис. 1. Залежність поверхневого натягу (а) та гіббсівської адсорбції (б) від концентрації розчиненої речовини:

1 — додециламін; 2 — сульфат натрія; 3 — сахароза

кислоти, основи, солі, добре розчинні у воді та сильно гідратовані. Збільшення поверхневого натягу при цьому невелике (рис. 1, а) і стає істотним при порівняно високих концентраціях.

Існують також індиферентні речовини (рис. 1а), які не змінюють поверхневого натягу розчинника.

Для розрахунку ізотерми адсорбції  $\Gamma = f(c)$  необхідно знати залежність поверхневого натягу від концентрації розчиненої речовини. Схема графічного розрахунку показано на рис. 2:



У кількох точках кривої  $\sigma = f(c)$ , відповідають концентраціям  $c_1, c_2, c_3, c_4$  і т.д., проводять дотичні і визначають тангенси кута нахилу їх до осі абсцис  $\varphi$ , тобто значення похідних  $d\sigma/dc$  даних точок. Підставляючи їх у рівняння Гіббса (1), отримують відповідно величини  $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$  і т.д., за якими будують ізотерму адсорбції  $\Gamma = f(c)$ . Залежність  $\sigma = f(c)$  можна побудувати за експериментальними значеннями поверхневого натягу водних розчинів при різних концентраціях ПАР. Можна також скористатися емпіричним рівнянням Б. А. Шишковського:

$$\sigma = \sigma_0 - a \ln(1 + bc) \quad (9),$$

або 
$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = a \ln(1 + bc),$$

де  $\sigma_0$  і  $\sigma$  — поверхневий натяг розчинника та розчину відповідно;  $c$  - концентрація розчину ПАР;  $a$  і  $b$  - емпіричні постійні. Причому значення  $a$  мало залежить від природи ПАР і однаково для гомологічного ряду, а  $b$  називається

питомою капілярною постійною, вона має певне значення для кожного члена гомологічного ряду.

Рівняння Шишковського використовують для обчислення поверхневого натягу жирних кислот (або інших ПАР) з невеликим числом атомів вуглецю (до C<sub>8</sub>).

За допомогою рівняння Шишковського можна перейти від рівняння Гіббса до рівняння Ленгмюра. Продиференціювавши рівняння Шишковського за концентрацією:

$$\frac{d\sigma}{dc} = -\frac{ab}{1+bc}$$

і підставивши похідну рівняння Гіббса (1), отримаємо:

$$\Gamma = \frac{a}{RT} \cdot \frac{bc}{1+bc} \quad (10)$$

Означимо  $\frac{a}{RT}$  через  $\Gamma_{\infty}$ , а  $b$  – через  $K$  і враховуючи, що  $\Gamma$  практично дорівнює  $A$ , маємо рівняння Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{Kc}{1+Kc} \quad (11)$$

Таким чином, було встановлено зв'язок між рівнянням Гіббса, виведеним за допомогою законів термодинаміки, та рівнянням Ленгмюра, заснованим на молекулярно-кінетичних положеннях.

В результаті досліджень залежності поверхневого натягу від концентрації водних розчинів органічних речовин *Дюкло і Траубе* встановили *правило*: Таким чином, було встановлено зв'язок між рівнянням Гіббса, виведеним за допомогою законів термодинаміки, та рівнянням Ленгмюра, заснованим на молекулярно-кінетичних положеннях.

В результаті досліджень залежності поверхневого натягу від концентрації водних розчинів органічних речовин  $\sigma = f(c)$  для ряду водних розчинів насичених жирних кислот, їх можна практично повністю поєднати, якщо змінити масштаб осі концентрацій при переході від одного члена гомологічного ряду до другого приблизно в 3,2 рази. Тому для двох гомологів, що відрізняються на групу CH<sub>2</sub>, можна записати:

$$\frac{\sigma_{n+1}}{\sigma_n} = \left( \frac{\Delta\sigma_{n+1}}{\Delta\sigma_n} \right) = \text{const} \approx 3,0 - 3,5 \quad (8)$$

$$\sigma_g = \frac{\sigma_0 - \sigma}{c} = \frac{\Delta\sigma}{c}$$

Враховуючи, що  $\frac{\Delta\sigma}{c}$  для сильно розведених розчинів.

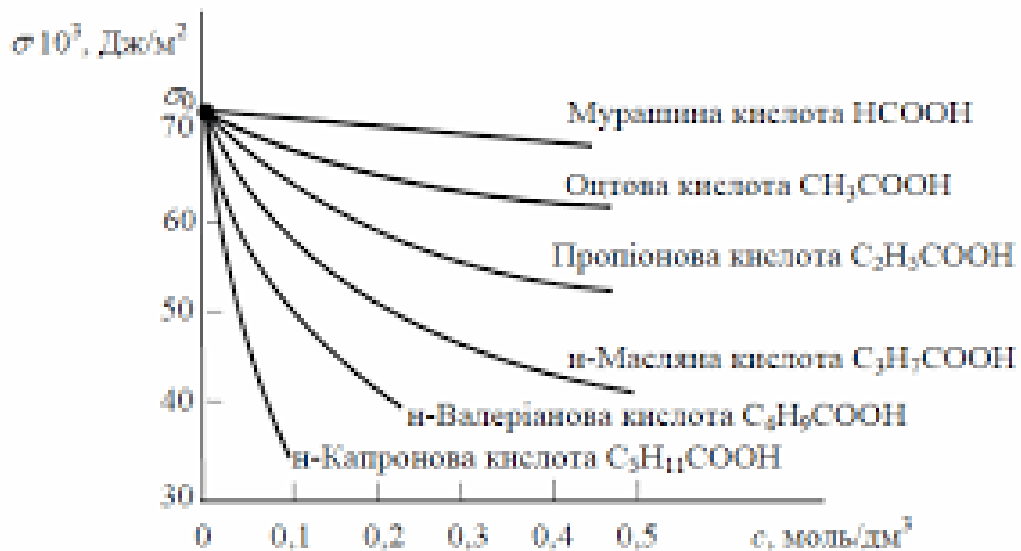
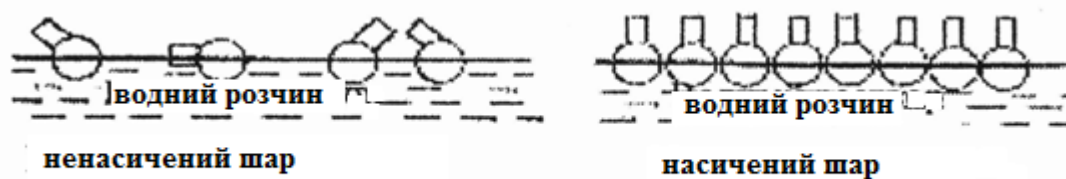


Рис 3. Залежність поверхневого натягу від концентрації водних розчинів кислот.

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

Згідно з Ленгмюром і Гаркінсом, полярні групи молекул ПАР розташовані на поверхні води, а вуглеводневі радикали звернені в бік повітря. У ненасиченому шарі, що містить незначну кількість ПАР, вони лежать або нахилені до поверхні рідини. Вертикальна орієнтація досягається, коли всі місця на поверхні зайняті гідрофільними групами і на поверхні утворюється насичений мономолекулярний шар (мал. 4).



З ізотерми адсорбції (мал. 2) видно, що накопичення надлишку ПАР на межі розчин-газ прагне до деякої межі, тобто величина адсорбції  $\Gamma$  при досить великих концентраціях досягає граничного значення:

$$\lim_{c \rightarrow \infty} \Gamma = \Gamma_{\infty}$$

Його визначають за експериментальними даними, використовуючи рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра (7). За значенням  $\Gamma_{\infty}$ , обчислюють дві важливі молекулярні константи: площа  $S$ , припадає на окрему молекулу в насиченому поверхневому моношарі, і товщину цього шару.

Оскільки число молекул, що знаходяться на поверхні моношару в  $1 \text{ м}^2$ , дорівнює  $\Gamma_{\infty} \cdot N_A$ , де  $N_A$  — число Авогадро, то 
$$S = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot N_A}$$
 В обсязі поверхневого шару  $v = 1 \cdot \delta \text{ м}^3$  маса адсорбованої речовини з молярною масою  $M$  складає  $\Gamma_{\infty} \cdot M$ . З іншого боку, ця маса дорівнює  $v \cdot \rho = 1 \cdot \delta \cdot \rho$ , де  $\rho$  — густина адсорбованої речовини. Тоді

$$1 \cdot \delta \cdot \rho = \Gamma_{\infty} \cdot M$$

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot M}{\rho}$$

звідки

Величина  $S$  характеризує полярну групу, розташовану на поверхні насиченого шару (рис. 4). Досліди Ленгмюра з жирними кислотами показали, що незалежно від довжини молекули, за наявності в ній від 14 до 34 атомів вуглецю, площа, що припадає на одну молекулу в насиченому моношарі (площа поперечного перерізу), дорівнює  $20,5 \cdot 10^{20} \text{ м}^2$ ; обчислена за рентгенографічними даними, ця величина становить  $19 \cdot 10^{20} \text{ м}^2$ .

Відсутність залежності площі поперечного перерізу від довжини ланцюга молекули жирної кислоти  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$  вказує на те, що молекули справді орієнтуються вертикально до поверхні.

Разом з тим встановлено, що молекули, що мають кілька симетрично розташованих полярних груп (наприклад, дикарбонові кислоти та їх естери) в адсорбційних шарах аж до їх насичення орієнтовані горизонтально, а площа, яку займає молекула, зростає зі збільшенням довжини ланцюга.

Нижче наведено величини  $S$  для деяких гомологічних рядів та окремих сполук.

**Таблиця 1. Площі молекул для деяких гомологічних ряд та окремих сполук**

Гомологічний ряд	Полярна група	$S \cdot 10^{20}, \text{ м}^2$
Жирні кислоти	-COOH	20,5
Аміди	-CONH <sub>2</sub>	20,5
Нітрили	-C≡N	27,7
Спирти	-OH	21,6
Холестерол		40,8
Хлорофіл		80—100
Гемін		70,0

Що ж до товщини насиченого адсорбційного шару, вона відповідає довжині вертикально орієнтованих у ньому молекул, що утворюють мономолекулярний шар. Очевидно, що  $\delta$  повинна збільшуватися з подовженням ланцюга в гомологічному ряду. Досліди показали, що  $\delta$  зростає на  $(1,3—1,5) \cdot 10^{-10}$  м при подовженні ланцюга на групу  $\text{CH}_2$ .

Розглянемо приклад розрахунку граничної адсорбції  $\Gamma_\infty$ , площі  $S$  займаної молекулою валеріанової кислоти  $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$  на поверхні розділу водний розчин-повітря при 353 К, та товщини адсорбційного шару  $\delta$ , якщо константи рівняння Шишковського рівні:  $a = 17,7 \cdot 10^{-3}$  и  $b = 19,72$ .

$$\Gamma_\infty = \frac{a}{RT}; \Gamma_\infty = \frac{17,7 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 353} = 6,03 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$$

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

Знаючи  $\Gamma_\infty$  розрахуємо

$$S = \frac{1}{6,03 \cdot 10^{-6} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 27,5 \cdot 10^{-27} \text{ м}^2$$

$$\delta = \frac{\Gamma_\infty \cdot M}{\rho}$$

Товщина адсорбційного моношару:

$$\delta = \frac{6,03 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2 \cdot 102,1 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}}{0,932 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3} = 6,60 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

Великий інтерес представляють мономолекулярні шари білків та ферментів, отримані на водних розчинах, зокрема сульфату амонію. Білки в моношарах часто зберігають свої ферментативні властивості і здатність до імунних реакцій та

зв'язування антитіл, що було встановлено щодо збільшення товщини моношарів (Ленгмюр, Гаркінс та ін.).

Шляхом моделювання плівок, ідентичних тим, які мають велике значення для життєдіяльності клітин (білкові, ліпопротеїдні, нуклеопропротеїдні шари), було вивчено взаємодію поверхнево-активних речовин з білками, реакції аденозинтрифосфорної кислоти з міозином у моношарі та ін..

Розрізняють хімічну і фізичну адсорбцію. Фізична адсорбція обумовлена дією сил Ван-дер-Ваальса. Вона є оборотним процесом, тому що процесу адсорбції протистоїть процес десорбції. Рівність швидкостей адсорбції і десорбції характеризує рівноважний стан, до якого застосований принцип Ле-Шател'є. Процес адсорбції екзотермічний, то ж збільшення температури веде до зменшення адсорбції і навпаки.

З кількісної сторони процес адсорбції характеризують:

$\alpha$  - кількість речовини адсорбата в одиниці поверхні адсорбенту (моль/м<sup>2</sup>) і  $a$  - кількість речовини адсорбата в одиниці маси адсорбенту (моль/кг). Заміна поверхні адсорбенту його масою заснована на представленні про те, що ступінь дисперсності адсорбенту така, що основна його маса зосереджена в поверхневому шарі.

### ***Адсорбція на межі «тверде тіло - розчин»***

При вивченні адсорбції з розчинів на твердих адсорбентах розрізняють молекулярну адсорбцію (адсорбцію неелектролітів та слабких електролітів) та адсорбцію електролітів.

При молекулярній адсорбції система має як мінімум три компоненти: адсорбент і дві речовини, що утворюють розчин. Яка з речовин переважно адсорбуватиметься, залежить від інтенсивності взаємодій адсорбент — кожен із компонентів розчину, а також взаємодії цих компонентів між собою. Можливі три випадки. Якщо розчинена речовина адсорбується сильніше розчинника, то відбувається *позитивна адсорбція*. Якщо ж, навпаки, розчинник адсорбується твердим тілом сильніше розчиненої речовини, говорять про *негативної адсорбції* речовини. Вона відбувається в концентрованих розчинах, де концентрація розчиненої речовини стає порівнянною з концентрацією розчинника. Нарешті, адсорбція може бути відсутній, т. е. концентрації розчиненої речовини межі розділу фаз й у обсязі розчину будуть однаковими.



Експериментальне вивчення адсорбції зазвичай своїм проводять, поміщаючи в однакові за обсягом розчини з різною концентрацією речовини певні рівні кількості твердого адсорбенту, і після встановлення адсорбційної рівноваги при даній температурі знаходять рівноважну концентрацію  $c$ . Знаючи початкову концентрацію розчину  $c_0$ , обсяг розчину  $V$  масу адсорбенту  $m$ , розраховують кількість адсорбованої речовини:

$$\sigma \approx A = \frac{(c_0 - c) \cdot v}{m} \quad (9)$$

Якщо відома питома поверхня адсорбенту, величину адсорбції відносять до одиниці площі поверхні. Таким чином отримують значення  $A$  і  $c$ , за якими будують ізотерми адсорбції.

Для розведених розчинів недисоційованих і малодисоційованих речовин ізотерму адсорбції має вигляд такої ж, як і для газів, і може бути описана рівнянням Фрейндліха (рис.5).

У багатьох випадках експериментальні дані краще описуються рівнянням Ленгмюра (8).

Адсорбцію можна розрахувати за допомогою термодинамічного рівняння

Гіббса  $\Gamma = -\frac{a}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$ . Але, як зазначалося, немає надійних експериментальних методів вимірювання питомої поверхневої енергії межі тверде тіло—рідина, отже, аналіз має лише якісний характер. З рівняння Гіббса випливає, що чим більша здатність речовини знижувати  $\sigma$  на досліджуваній межі розділу фаз, тобто чим

більша його поверхнева активність  $-\frac{d\sigma}{dc}$ , тим краще воно має адсорбуватися.

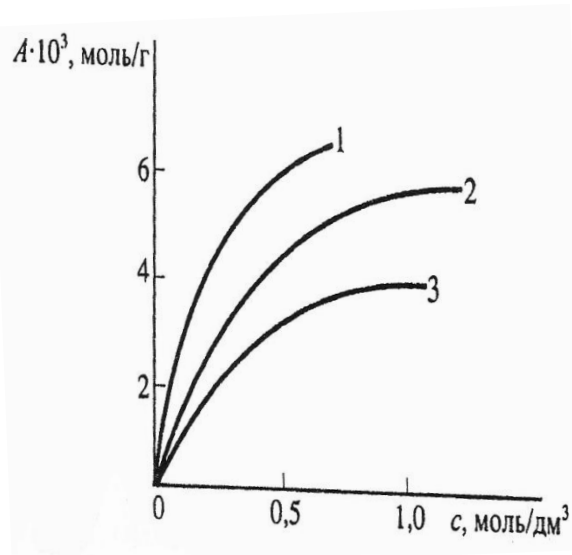


Рис.5. Ізотерми адсорбції на вугіллі з водних розчинів:

1-фенол; 2-янтарна кислота; 3-бензойна кислота

Цікаво, деякі речовини можуть поводитися як поверхнево-активні на одній поверхні розділу, і як поверхнево-неактивні — на іншій. Так, сахароза адсорбується вугіллям, але індиферентна межі її водного розчину (рис.1).

Розглянемо, як кислота впливає на адсорбцію природою адсорбенту, розчиненої речовини та розчинника.

Згідно **правила зрівнювання полярностей**, сформульованому П. А. Ребіндером, речовина С адсорбуватиметься на поверхні розділу фаз А і В, якщо орієнтація його молекул сприятиме зниженню надлишку вільної поверхневої енергії. Грунтуючись на цьому правилі, можна передбачити, що поверхнево-активна речовина повинна адсорбуватися на поверхні розділу тверде тіло-рідина тим краще, чим більше між ними різниця полярностей, або чим більше орієнтує вплив на молекули речовини, що адсорбується. Якщо охарактеризувати полярність усіх учасників процесу адсорбції за допомогою діелектричної проникності  $\epsilon$ , та речовина С буде адсорбуватися на межі розділу фаз за умови  $\epsilon_A > \epsilon_C > \epsilon_B$  або  $\epsilon_A < \epsilon_C < \epsilon_B$ .

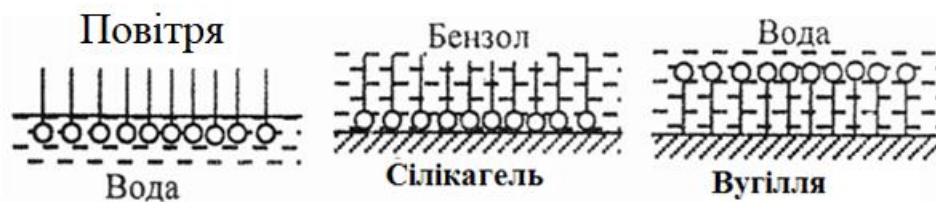


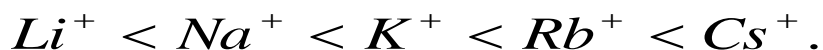
Рис. 6. Орієнтація дифільних молекул на межі розділу фаз різної природи.

З правила П. А. Ребіндера, беручи до уваги орієнтацію дифільних молекул на межі розділу рідина-газ (повітря) і рідина-рідина, можна зробити наступний висновок: своєю полярною частиною молекули ПАР повинні бути звернені до поверхні твердого адсорбенту, якщо вона гідрофільна, вуглеводневою ж частиною — у бік неполярного розчинника. Вочевидь, що з адсорбентів з гідрофобної поверхнею орієнтація ПАР мусить бути зворотної, т. е. полярної частиною — у бік розчинника (води), а вуглеводневої — у бік адсорбенту (рис. 6). Таким чином, стає зрозуміло, чому для адсорбції ПАР з *неполярних* або *малополярних розчинників* (бензол, толуол, вуглеводні) необхідно застосовувати *гідрофільні* речовини (силікагель, глини). Навпаки, на *гідрофобних поверхнях* (вугілля, графіт, тальк) повинні краще адсорбуватися ПАР з *водних* розчинів та слабко - з неполярних або малополярних рідин. Цим пояснюється широке практичне застосування вугілля в ролі адсорбенту з водних розчинів (очищення антибіотиків, стічних вод та ін.) та, з іншого боку, силікагелю, глини – для адсорбції з неполярних середовищ (очищення олій, фракції нафти).

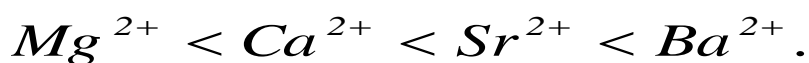
### Адсорбція електролітів

Адсорбція електролітів рідко має молекулярний характер. (*еквівалентна адсорбція* катіонів и аніонів), як правило, вона **вибіркова**. Іони (катіони або аніони), вибірково адсорбовані твердою поверхнею, надають їй певного електричного заряду. Внаслідок електростатичного тяжіння іони протилежного знака утворюють другий електричний шар. Будова *подвійного електричного шару* докладніше буде розглянуто далі.

Адсорбція іонів залежить від їх заряду, розмірів та здатності до сольватації (гідратації). Чим вище валентність іона, тим краще адсорбується. Адсорбція іонів однакової валентності буде тим більшою, чим більший його радіус (і отже, більша поляризація та менша гідратація). Адсорбційна здатність зростає у ряді іонів, що утворюються елементами I групи періодичної системи:



Двовалентні катіони вишиковуються в аналогічний ряд:



Адсорбційна здатність одновалентних аніонів збільшується в ряді:

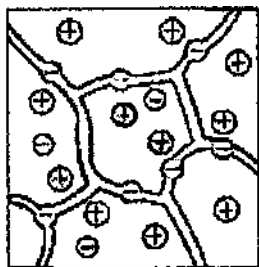
$$Cl^- < Br^- < NO_3^- < I^- < NCS^- .$$

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

Важливу роль колоїдної хімії, зокрема встановлення будівлі міцели гідрофобного золя зіграли дослідження адсорбції іонів, що лежать на поверхні кристала, до складу якого входять іони тієї ж природи. У цьому випадку адсорбцію розглядають як добудову кристалічних ґрат адсорбованим іоном.

**Панет і Фаянс** сформулювали **правило**, згідно з яким кристали добудовуються лише тими іонами чи атомами, що входять до його складу. Наприклад, на поверхні кристалів  $\text{AgCl}$ , внесених у розчин  $\text{AgNO}_3$ , адсорбуватимуться іони срібла. Добудовувати кристалічну ґратку здатні не тільки ті іони, які входять до складу ґрат, а й ізоморфні з ними, а також атомні групи, близькі до атомних груп, що знаходяться на поверхні.

Якщо в контакт з адсорбентом, на поверхні якого вже адсорбовані іони електроліту, привести інший електроліт, то зазвичай відбувається обмін іонами між поверхнею адсорбенту і розчином (або **іонообмінна адсорбція**). До обміну здатні також іони, що утворюються із самого адсорбенту внаслідок дисоціації його молекул. Такі тверді речовини, що здатні до іонного обміну, називають **іонообмінниками або іонітами**. Іоніти мають структуру як каркаса (матриці), «пошитого» ковалентними зв'язками. Матриця має позитивний заряд, що компенсується протилежно зарядженими рухомими іонами - **протиіонами**.



Модель матриці катіоніту

Вони можуть замінюватися на інші іони з зарядом того ж знака. Каркас ґрає роль полііону та зумовлює нерозчинність іоніту в розчинниках. Систему фіксовані іони – рухливі протиіонами прийнято називати **обмінним комплексом**.

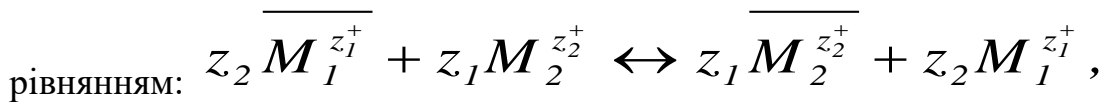
Іоніти класифікують за різними ознаками:

- а) **за походженням** – на природні та синтетичні;
- б) **за складом** – на неорганічні та органічні;
- в) **по знаку заряду іонів, що обмінюються** – на катіони, аніоніти та амфоліти.

Останні залежно від умов здатні до обміну як катіонів, так і аніонів.

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

Розглянемо деякі кількісні закономірності обміну іонів і в цей час виділяє в розчин *еквівалентна кількість* інших іонів того ж таки знака, витіснених з поверхні. В системі через деякий час встановлюється рівновага між концентраціями іонів в іоніті та в розчині, яке називають *іонообмінною* рівновагою. Процес іонного обміну можна уявити схематично наступним



де  $z_1$  і  $z_2$  – заряди іонів, що обмінюються.

Константа рівноваги (*константа іонного обміну*) цієї реакції дорівнює:

$$K_a = \frac{\overline{a_2^{-z_1}} \cdot a_1^{z_2}}{a_1^{-z_2} \cdot \overline{a_2^{z_1}}}, \quad (1),$$

де  $\overline{a}$  і  $a$  – активності іонів в іоніті у розчині.

Б. П. Нікольським було виведено термодинамічний рівняння, що описують обмін двох іонів, незалежно від механізму явища (хімічного, адсорбційного або змішаного).

Він показав що кількість кожного з двох іонів у поглиненому стані є функцією відношення активностей обох іонів у рівномірному розчині в ступенях, зворотних валентностям, незалежно від механізму процесу обміну:

$$\frac{n_1^{1/z_1}}{n_2^{1/z_2}} = K_a \cdot \frac{a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2}}, \quad (2)$$

де  $n_1$  і  $n_2$  – кількості іонів, поглинених іонів 1 кг іоніту.

Найбільше практичного значення має випадок обміну іонів валентності  $z_1 = z_2$ , тоді:

$$\frac{n_1}{n_2} = K_a \cdot \frac{y_1}{y_2} \cdot \frac{c_1}{c_2}. \quad (3)$$

Для іонів рівної валентності, особливо для одновалентних іонів, відношення коефіцієнтів активності  $y_1 / y_2$  мало змінюється із концентрацією. Звідси у рівнянні:

$$\frac{q_1}{q_2} = K' \frac{c_1}{c_2}, \quad (4)$$

$$K' = K_a \cdot \frac{y_1}{y_2}$$

В якому  $y_2$ , величина має бути практично постійною. Рівняння Микільського (2) або (4), яке називається рівнянням *ізотермії обмінної адсорбції*, отримало експериментальне підтвердження.

**Хроматографія.** Залежність швидкостей адсорбції та десорбції від властивостей поглинається речовини може бути використана для поділу компонентів суміші. Цей метод був розроблений в 1903 році М. С. Колір для поділу пофарбованих органічних речовин. Через колонку, заповнену твердим сорбентом ( $\text{Ag}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}$  і т. д.), фільтрують розчин різних за фарбування речовин, що розділяються. Найменш адсорбуємий компонент суміші переміщається по колонці з найбільшою швидкістю, тому в шарі безбарвного сорбенту з'являється ряд пофарбованих зон. Перша з них містить найменш сорбуємий компонент майже в чистому вигляді, далі йде зона, в якій міститься суміш цього компонента з більш адсорбуємою речовиною, потім зона майже чистої другої речовини і т. д. Цю операцію М. С. Колір назвав зняттям хроматограми, а сам розподіл компонентів у шарі сорбенту – хроматограмою. Для повного поділу пофарбованих зон колонку промивають чистим розчинником (прояви хроматограми). Найменш адсорбується компонент, що десорбується з максимальною швидкістю, і забарвлена ним зона переміщається по колонці на найбільшу відстань. Такий метод поділу суміші М. С. Колір назвав *хроматографічним*. Він заснований на відмінності у швидкостях молекулярної адсорбції та десорбції компонентів суміші.

Надалі виявилось, що з поділу сумішей можна використовувати відмінності та інших властивостей їх складових частин: швидкості іонного обміну, розчинності, температури, випаровування тощо. У зв'язку з цим зараз *хроматографією* називають будь-який фізико-хімічний спосіб поділу суміші при її русі вздовж деякої нерухомої фази.

Хроматографічний аналіз зазвичай поділяють на: 1) *адсорбційну хроматографію*, використовує відмінність швидкостей молекулярної адсорбції та десорбції; 2) *іонообмінну*, в якій використовується відмінність у швидкостях іонного обміну; 3) *осадову*, засновану на відмінності в розчинності сполук,

утворених компонентами суміші, що розділяється з вводить в колонку осаджувачем; 4) *розподільну*, в якій поділ суміші відбувається в результаті різної розчинності компонентів суміші різних рідинах; 5) *термохроматографію*, використовують відмінність в адсорбованості складових частин суміші при різних температурах.

Метод *тонкошарової хроматографії* був розроблений у 1938 році Н. А. Ізмайловим та М. С. Шрайбером у Харківському науково-дослідному хіміко-фармацевтичному інституті (зараз ДНЦЛЗ). Його широко використовують для поділу, аналізу та ідентифікації лікарських речовин.

Й. Порат та Р. Флодін (1959) виявили, що білки можна розділити по молекулярній масі при фільтруванні через шари набряклих зерен крохмалю та агар-агару. Низькомолекулярні сполуки досить глибоко дифундують в об'єм гелю і тому важко вимиваються рухомою фазою. Макромолекули білків, що мають великі розміри, проникають лише у найбільші пори, або зовсім не проникають у пори. Цей метод, названий *гель-хроматографією*, останнім часом отримав широке застосування у фармації та медицині.

Хроматографічний метод поділ сумішей широко застосовують у якісному та кількісному аналізі, для поділу близьких за властивостями речовин, очищення хімічних реагентів, ідентифікації хімічних препаратів, визначення питомої поверхні простих тіл тощо. Хроматографію використовують у різних виробництвах для управління технологічними процесами, а також у дослідницькій роботі для визначення величини та теплоти адсорбції, ізотерм розподілу, коефіцієнтів активності тощо.

### **Питання для самоконтролю:**

1. Вільна поверхнева енергія Гіббса та поверхневий натяг.
2. Класифікація поверхневих явищ та значення їх для фармації.
3. а) Когезія. Робота когезії
4. б) Адгезія. Робота адгезії
5. в) Явище змочування. Крайовий кут змочування. Правило вибіркового змочування Ребіндера
6. г) Розтікання. Коефіцієнт розтікання
7. Межфазний натяг між двома рідинами
8. Сорбційні явища та їх природа
9. Системі с паровим дисперсійним середовищем: аерозолі, порошки, піни.

10. Системі с рідким дисперсійним середовищем: суспензії, емульсії.
11. Емульгатори. типи емульсій.
12. Загальна характеристика колоїдних ПАР та їх класифікація. Критична концентрація міцелоутворення (ККМ). Солюбілізація.
13. Адсорбція. Гіббсівська адсорбція.
14. Зв'язок адсорбції з параметрами системи.
15. Рівняння Фрейндліха для розрахунку значень адсорбції газів та рідин
16. Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра
17. Рівняння ізотерми адсорбції для поверхневого розділ фазі рідина-тверде тіло.
18. Адсорбція isotherms рівняння для поверхні фази розділ рідких і твердих.
19. Полімолекулярна адсорбція. Теорія БЕТ.
20. Поверхнева активність.
21. Правило Дюкло-Траубе. ПАР. ППР. ПНР.
22. Рівняння Шишковського.
23. Рівняння ізотерми адсорбції Гіббса.
24. Вибіркова адсорбція адсорбція сильних електролітів.
25. Правило Панетта-Фаянса.
26. Ліотропні ряди Гофмейстера.
27. Іонообмінна адсорбція.

### **Список використаних джерел:**

1. Фізична та колоїдна хімія : базовий підручник для студ.вищ.фарм.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. – 432с. – (Національний підручник).
2. Фізична та колоїдна хімія:підручник/Брускова Д.-М.Я., Кущевська Н.Ф., Малишев В.В. – К.:Університет «Україна», 2020. – 530 с.
3. Фізична та колоїдна хімія / С.О. Самойленко, Н.О. Отрошко, О.Ф. Аксьонова, О.В. Добровольська – Х.:Світ книг, 2018. – 340 с.
4. Колоїдна хімія:теорії і задачі:Навч. посібник. – Львів: «Магнолія 2006», 2019. –292 с.



5. Фізична хімія:теорія і задачі:Навч. посібник. 3-тє вид. перер. і допов. –Київ: Каравела, 2020. –415 с.
6. Волошинець В.А. Фізична хімія:Навчальний посібник / В.А. Волошинець, О.В. Решетняк. –Львів: Вид.Львівської політехніки, 2016. – 172 с.
7. Мчедлов-Петросян М.О. колоїдна хімія: Підручник. 2-ге вид., випр. і доп./ Мчедлов-Петросян М.О., Глазкова О.М., Лебідь В.І., Лебідь О.В., за ред. проф. М.О. Мчедлова-Петросяна. – Х:ХНУ ім. В. Каразіна, 2012. –500 с.
8. Скоробагатий Я.П. Фізична і колоїдна хімія та фізико-хімічні методи дослідження: Навчальний посібник / Я.П. Скоробагатий, В.Ф. Федорко. – Львів, Компакт-ЛВ, 2005. – 248с.
9. Воловик Л.С. Фізична хімія: Підручник. К.: Фірма «Інкос», Центр навчальної літератури, 2007. – 196.
10. Кононський В.І. Фізична та колоїдна хімія. – К.:Каравела, 2017. – 310 с.
11. Яцимирський В.К. Фізична хімія. – К.:Перун, 2010. – 512 с.
12. Яцков М.В., Буденкова Н.М., Міхіна О.І. Фізична та колоїдна хімія. Рівне:НУВГПМ, 2016. – 164 с.
13. Волошинець В.А. Фізична та колоїдна хімія. Фізико-хімія дисперсних систем та полімерів: навч. посіб./В.А. Волошинець. – 3-тє вид. перероб. і допов. – Львів: Видавництво «Львівська політехніка», 2017. –200 с.

## Лекція № 7

### **Тема: Дисперсні системи. Загальна характеристика, класифікація. Методи одержання та очищення дисперсних систем.**

**Актуальність теми:** В основі всіх життєвих процесів, а також структур живих організмів є колоїдні системами. (тканин, цитоплазми клітин) закладено такі речовини, які білки, нуклеїнові кислоти, крохмаль, глікоген, целюлоза.. Їхні властивості високодисперсних (ультрамікрогетерогенних) систем описуються загальними закономірностями, але виражені значно слабше, внаслідок малих величин часткової концентрації.

Для очищення дисперсних систем нерідко застосовують комбіновані методи очищення. З'єднання діалізу з ультрафільтрацією є апарат штучна нирка,

призначений для тимчасової заміни функції нирок при гострій нирковій недостатності. Комбінацією ультрафільтрації з електродіалізом є електроультрафільтрація, що застосовується для очищення та поділу білків.

**Мета:** Сформулювати системні знання про основні закони колоїдної хімії, їх тісному зв'язку з життєдіяльністю біологічних систем; розгляд колоїдно-хімічних аспектів перетворень молекула – клітина – організм; розкриття змісту основних законів, розуміти їх принципові можливості при вирішенні конкретних завдань; підвищення рівня теоретичної підготовки студентів.

**Основні поняття:** *гетерогенність, дисперсність, питома поверхня, диспергування, конденсаційний метод, колоїдний розчин, діаліз, штучна нирка.*

### **План і організаційна структура лекції:**

1. Вступ. Основні поняття колоїдної хімії.
2. Загальна характеристика колоїдних систем
3. Класифікація дисперсних систем
4. Методи одержання колоїдних систем
5. Методи очистки колоїдних систем
6. Методи очистки колоїдних розчинів

### **Зміст лекційного матеріалу (текст лекції)**

#### ***Основні поняття колоїдної хімії***

Колоїдна хімія є останньою і завершальною із серії хімічних дисциплін, що викладаються студентам на попередніх курсах університету. Вона найтісніше, пов'язана з майбутньою спеціальністю і відіграє велику роль у розумінні і цілеспрямованому регулюванні всіх технологічних процесів, які зустрічаються в фармацевтичній промисловості.

Колоїдна хімія як наука про особливі, аномальні з погляду фізичної хімії колоїдні розчини, відокремилася в самостійну науку у 60-х роках ХХ ст. завдяки роботі видатного англійського хіміка Томаса Грема. Але ще в 40-х роках ХІХ ст. італійській вчений Франческо Сальмі звернув увагу на аномальні властивості деяких розчинів, які зараз вважаються типовими колоїдними системами. Ці розчини сильно розсіюють світло.

Грем у 1861 р. підсумував відомі дослідження і сформулював основні уявлення в колоїдній хімії, які на довгий час визначили шляхи розвитку нової науки. Терміном "колоїд" Грем позначав речовини, властивості яких подібні до клею. Грем відзначав, що ці розчини утворюють драгли, вони розчинні у воді, але не проходять через плівку бичого міхура, тобто в них сповільнена дифузія. Поняття "діаліз" теж введене Гремом.

У 1869 р. професор Київського університету І. Г. Борщов опублікував роботу, в якій вперше висловив думку, що одна і та речовина залежно від умов може утворювати як звичайні, так і колоїдні розчини. Він також чітко сформулював положення про склад колоїдних частинок та значення зв'язаної з ними води для їх зчеплення. На 70-ті роки ХІХ ст. припадають відомі роботи Гіббса, який описав термодинаміку гетерогенних систем.

Велика заслуга у формуванні сучасних уявлень про об'єкти колоїдної хімії належить М. П. Пескову, який у 1932 р. дійшов висновку, що основними ознаками об'єктів колоїдної хімії є гетерогенність, або багатофазність та дисперсність. Дуже плідно працював у галузі колоїдної хімії наш співвітчизник, всесвітньовідомий великий вчений-колоїдник А. В. Думанський. Він вперше розвинув учення про ліофільність колоїдних систем і дав основні поняття про зв'язану воду та методи її визначення.

### *Загальна характеристика колоїдних систем*

Колоїдні розчини відіграють велику роль у різних галузях промисловості, біології та медицині, у фармацевтиці та ін. На відміну від звичайних колоїдні розчини мають такі особливі властивості.

1. Всі колоїдні розчини здатні розсіювати світло, тобто опалесценція. При бічному освітленні колоїдного конуса утворюється яскравий світлий конус, який називається конусом Тіндаля.

2. Дифузія частинок у колоїдних розчинах протікає дуже повільно, що вказує на їх великі розміри.

3. Колоїдні частинки мають дуже малий осмотичний тиск, що пов'язано з великими розмірами частинок.

4. Під впливом різниці електричних потенціалів колоїдні частинки переміщуються до одного з полюсів (позитивного або негативного). Це явище називається **електрофорезом**. Воно свідчить про те, що всі колоїдні частинки мають певний позитивний або негативний заряд.

5. Колоїдні системи здатні до **діалізу**, тобто за допомогою напівпроникною плівки вони можуть бути відокремлені від розчинених у них домішок високомолекулярних речовин.

6. На відміну від звичайних розчинів, що є стійкими системами, колоїдні розчини **агрегатно нестійкі**, тобто внаслідок незначної дії на них колоїдно розчинена речовина може бути легко відокремлена від розчину або коагулювати.

Виходячи з вищезазначених особливостей, можна стверджувати, що колоїдні системи - це суміші, в яких частки одного з компонентів складаються з великої кількості молекул. Вони, як правило, є мікрочастками зі складною структурою поверхневого шару. Ці системи неоднорідні, хоч на перший погляд вони здаються однорідними. До колоїдних систем належать водяний туман, дим, різні фарби, емульсії (молоко та ін.), цементні розчини, звичайний мул, сплави металів тощо. Ще на початку ХХ століття російський вчений П. П. Веймарн показав, що одна і та сама речовина може в одних умовах виявляти властивості кристалоїда, а в інших утворювати колоїдні розчини (на це звертав увагу також І. Г. Борщов). Так, кухонна сіль (хлорид натрію) утворює у воді істинні розчини, а в неполярному розчиннику бензолі - колоїдні. Або візьмемо каніфоль. При розчиненні у спирті вона утворює істинний розчин, а у воді - колоїдний. Це вказує на те, що треба говорити про колоїдний стан речовини, а не про колоїдну речовину. Тобто, будь - яка речовина може перебувати в колоїдному або кристалоїдному стану.

Колоїдний стан речовини - це високодисперсний (сильно подрібнений) стан, в якому окремі частинки не є молекулами. Це агрегати, що складаються з великої кількості молекул. Будь-яка колоїдна система - це рівномірне розподілення (дисперсія) одного тіла у вигляді окремих агрегатів (дисперсна фаза) у безперервному іншому (дисперсійне середовище).

*Наука, яка вивчає властивості високодисперсних гетерогенних систем та високомолекулярних сполук і процеси, що відбуваються в них, називається **колоїдною хімією**.*

Така назва виникла тоді, коли ще не було сформовано коло питань, які вивчає ця наука. Правильніше її було б назвати фізичною хімією дисперсних систем. Тобто наукою, що вивчає фізико-хімічні властивості подрібнених систем та поверхневі явища і процеси, що відбуваються у дисперсних системах.

Сучасна колоїдна хімія, як велика самостійна галузь хімічної науки, що вивчає речовини у дисперсному стані, виділяється серед інших галузей хімії тим, що в центрі її уваги - поверхневі явища.

У дисперсних системах з дуже розвинутою питомою поверхнею якраз поверхневі явища визначають характерні властивості системи та шляхи управління цими властивостями. Щодо цього дисперсні системи та поверхневі явища нероздільні.

Особливе місце серед дисперсних систем посідають високомолекулярні сполуки (ВМС) та колоїдні поверхнево-активні речовини (ПАР). Їх розчини складаються з частинок, розміри яких

відповідають розмірам колоїдних частинок. Такі властивості ВМС<sub>7</sub> як оптичні, молекулярно-кінетичні, електроповерхневі та інші аналогічні або близькі до властивостей колоїдних розчинів. У зв'язку з цим розчини ВМС та колоїдні ПАР розглядаються як об'єкти колоїдної хімії.

Значення колоїдної хімії для розвитку науки і техніки дуже велике. Її загальнонауковий характер визначається, перш за все, великим поширенням об'єктів та явищ, що вона вивчає. Колоїдна хімія охоплює практично всі галузі знань, де мають справу з матеріалами та речовинами. Практично всі речовини та матеріали і нашому повсякденному житті є об'єктами колоїдної хімії. Широкий прояв колоїдно-хімічних властивостей в реальних тілах зумовлює різноманітне коло проблем, що вирішує колоїдна хімія.

### ***Класифікація дисперсних систем***

Дисперсні системи класифікують *за ступенем дисперсності, за агрегатним станом, за термодинамічною стійкістю та за механізмом взаємодії компонентів системи*. Розглянемо кожний вид класифікації докладніше.

***Усі дисперсні системи поділяються на гомогенні і гетерогенні.*** До гомогенних належать газові суміші, рідкі і тверді розчини, в яких речовини подрібнені до молекулярного, атомного або іонного ступеню дисперсності. До гетерогенних систем належать такі, в яких один або більше компонентів (дисперсна фаза) подрібнені в певному середовищі (дисперсійне середовище).

Мірою роздробленості будь-якої дисперсної системи є поперечний переріз частинок  $a$ . Для сферичних частинок це - діаметр  $d$  а для частинок, що мають

форму куба - ребро куба  $l$ . Часто користуються таким поняттям, як дисперсність - величина, що обернена до  $a$ :

$$D = 1/a$$

Такою самою характеристикою може бути питома поверхня  $S$ , тобто міжфазна поверхня, яка припадає на одиницю об'єму дисперсної фази. Чим менше розмір частинок, тим вища дисперсність або питома поверхня і навпаки.

До колоїдних систем відносять дисперсії, в яких розміри частинок перебувають в межах 1 - 100 нм ( $10^{-9}$  -  $10^{-7}$  м), а дисперсність становить 1 - 0,01 нм<sup>-1</sup>. Верхня межа дисперсності колоїдних систем зумовлена тим, що за подальшого подрібнення таких частинок ми будемо мати вже не агрегати частинок, а окремі молекули, що мають розміри близько 0,3 нм. У кулі радіусом 1 нм може розміститися не більше  $(1/0,3) * 0,7 = 20$  частинок (0,7 - щільність пакування сферичних частинок). Характерні розміри молекул в нанометрах: водню - 0,1; води - 0,27; хлороформу - 0,8; гемоглобіну - 2,5; колоїдних частинок золя золота - від 1 до 15 нм. Більші за розміром частинки цього золю вже осідають.

***Розрізняють моно - та полідисперсні колоїдні системи.*** Якщо всі частинки колоїдної системи однакові за розміром, то така система називається монодисперсною, а якщо різні - полідисперсною.

У колоїдній хімії всі системи, що відповідають колоїдному ступеню дисперсності, називаються золями.

Залежно від агрегатного стану дисперсної фази та дисперсійного середовища для двохфазних систем можливі такі 9 комбінацій дисперсних систем (табл. 1.).

***Таблиця 1. Класифікація дисперсних систем за природою дисперсної фази та дисперсійного середовища***

№ n/n	Дисперсна фаза Дисперсійне середовище	Назва	Приклади
1	Тверде тіло/рідина	Золі, суспензії	Врівноважені частинки в природних водах
2	Рідина/рідина	Емульсії	Молоко, фарби, мастила
3	Газ/рідина	Піни	Мильна піна,
4	Тверде тіло/тверде тіло	Тверді колоїдні розчини	Сплави металів, мінерали
5	Рідина/тверде тіло	Пористі тіла	Адсорбенти, ґрунти, жива тканина
6	Газ/тверде тіло	Пористі тіла	Силікагелі, пемза,
7	Тверде тіло/газ	Аерозолі	Дим, пил
8	Рідина/газ	Аерозолі	Хмари, тумани
9	Газ/газ	Колоїдні системи неможливі	

Колоїдні системи типу газ/газ неможливі, але 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 характеру взаємодії між речовинами дисперсної фази та дисперсійного середовища, що виникає внаслідок дії міжмолекулярних сил на межі розділу фаз, дисперсні системи поділяються на ліофільні та ліофобні (*ліо - розчиняю, філео - люблю і фоб - страх*).

Для перших характерна сильна міжмолекулярна взаємодія, для других - слабка. Ліофільні колоїди є термодинамічно рівноважними, тобто вони самовільно утворюються без підведення зовнішньої енергії, а ліофобні - термодинамічно нерівноважні, вони не здатні утворюватися самовільно. Приклади: самовільне утворення суспензії глини у воді - це ліофільні колоїди, а подрібнення цієї самої глини в бензині чи гасі самовільно не відбувається. Треба витратити механічну енергію, щоб одержати ліофобний колоїд. Якщо дисперсійним середовищем є вода, то такі системи поділяються на гідрофільні та гідрофобні.

За механізмом взаємодії між частинками дисперсії системи поділяються на вільно - та *зв'язанодисперсні*.

**Вільнодисперсні** - це безструктурні системи, в яких частинки не зв'язані між собою в одну суцільну сітку. Вони здатні вільно переміщуватися в дисперсійному середовищі під впливом броунівського руху чи інших чинників. Такі системи легкоплинні, вони не виказують опору зусиллям зсуву, тобто поведуть себе, як звичайні рідини з підвищеною в'язкістю. До таких систем належать розведені суспензії, емульсії, аерозолі.

У **зв'язнодисперсних** системах дисперсні частинки зв'язуються між собою за рахунок міжмолекулярних сил, утворюючи в дисперсійному середовищі своєрідні просторові ґратки чи каркаси (структури). Дисперсні частинки не можуть вільно рухатися, а здійснюють лише коливальні рухи в місцях їх розташування. До них відносяться концентровані суспензії або пасти, концентровані емульсії, піни, порошки, різні драґлі. Часто важко знайти межу між вільно - та зв'язнодисперсними системами, тому що перехід від перших до других, який відбувається за підвищення концентрації дисперсної фази, проходить плавно, без стрибків. Такий перехід колоїдної системи від золю до драґлів називається драґлеутворення. Яскравим прикладом такого переходу є отримання холодцю.

### ***Методи одержання колоїдних систем***

З класифікації колоїдних систем за розміром частинок маємо, що колоїдні розчини (золі) займають проміжне становище між молекулярними та грубо дисперсними системами. Цим і визначаються два можливих методи одержання колоїдних розчинів: метод конденсації та метод диспергування.

### ***Конденсаційні методи***

**Метод конденсації** полягає в укрупненні частинок при агрегації молекул або іонів.

### **Конденсація може бути як фізичним, так і хімічним процесом**

В обох цих випадках у гомогенному середовищі утворюється нова фаза, яка має колоїдну дисперсність. Спільною умовою утворення нової фази є стан пересичень у розчині утворюються агрегати із декількох молекул, які і стають зародками нової фази. Роль зародків можуть виконувати внесені ззовні до системи центри кристалізації - пилінки або невеликі добавки готового золю. Чим більша кількість центрів кристалізації та менша швидкість росту кристалів, тим вища дисперсність одержаного золю.

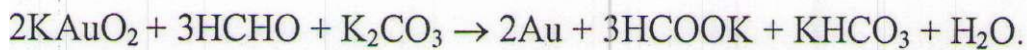


У випадку хімічної конденсації нова фаза виникає під час реакції, яка призводить до утворення нерозчинних в даному середовищі речовин. **Це можуть бути реакції відновлення, окиснення, обміну, гідролізу.**

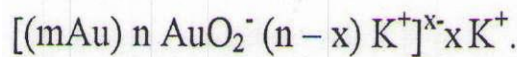
**Реакції відновлення** використовуються для одержання золів благородних металів (платини, золота, срібла). При одержанні золю золота золотохлоритсководнева кислота перетворюється на аурат калію за реакцією:



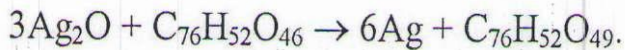
Реакція відновлення аурату калію формальдегідом відбувається за рівнянням:



На мікро кристалах золота адсорбуються іони аурату, які є потенціал - визначаючими іонами, а проти іонами слугують іони калію. Будову міцели золю золота можна записати:



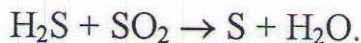
Золь металевого срібла одержують, відновлюючи розведені розчини солей срібла в лужному середовищі таніном. Танін  $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$ , окиснюючись, утворює нерозчинні речовини - флобафени  $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{49}$ :



Будова міцели матиме вигляд:



**Процеси окиснення** використовуються для одержання золю сірки за реакцією:



**Реакції подвійного обміну** дають змогу одержати золі малорозчинних сполук. Наприклад, при змішуванні розведених розчинів  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  та  $\text{K}_2\text{SO}_4$  за умови надлишку одного із них сульфат барію не випадає в осад, а утворює колоїдний розчин. Реакція між нітратом барію та сульфатом калію відбувається за схемою:

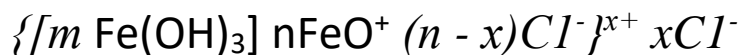


Методи гідролізу використовують для одержання золів важких металів.

Так, золь гідроксиду заліза одержують за реакцією:



Ступінь гідролізу зростає з підвищенням температури і збільшенням розведення. Можливі такі схеми написання міцели золю:



або

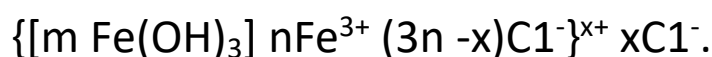
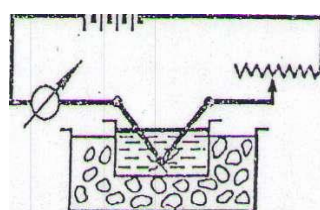


Рис. 1. Одержання  
золів електророзпиленням  
за Бредігом



При одержанні золів методом хімічної конденсації

необхідно надавати перевагу реакціям, при яких разом із важкорозчинною сполукою

утворюється речовина, яка є неелектролітом або слабким

сприяє одержанню більш

тому що в системі не утворюються

електролітом. Це

стабільних золів,

надлишкові електроліти, які дестабілізують золь. Прикладом такої реакції може

слугувати окислення сірководню киснем повітря. Для різних хімічних реакцій,

які використовуються при одержанні золів, оптимальні умови утворення і росту

зародків підбирають дослідним шляхом. Як правило, високодисперсні золі

отримують внесенням до розбавленого розчину одного із реактивів невеликої кількості концентрованого розчину іншого реактиву.

Новоутворена дисперсна фаза, яка складається з агрегатів нерозчинної речовини, часто має аморфну будову, але з часом (від декількох хвилин до декількох діб, а то й років - золь кремнієвої кислоти) в ній іде процес кристалізації і поступово вона стає кристалічною.

До методів одержання золів фізичною конденсацією належать заміна розчинника та конденсація парів.

**Заміна розчинника.** Цей метод оснований на тому, що істинний розчин речовин невеликими порціями додають до рідини, яка добре розчиняє розчинник істинного розчину, але в якій погано розчиняється речовина, що приводить до виділення її у вигляді високодисперсної фази. Прикладом може слугувати

гідроліз сірки, холестерину, каніфолі, які одержані вливанням спиртових розчинів цих речовин у воду.

**Конденсація парів.** При пропускання пари якої-небудь простої речовини в рідину внаслідок конденсації утворюються стійкі золі. До них належать електричні методи одержання дисперсій металів, розпилених під водою або в органічній рідині у вольтовій дузі та іскровому частотному розряді (метод Сведберга). Стабілізаторами для золів, утворених такими методами, слугують оксиди цих самих металів, які є побічними продуктами цих самих металів, які є побічними продуктами процесу розпилення. Оксиди адсорбуються на частинках металу і утворюють захисний шар.

У природі при конденсації водяної пари в атмосфері утворюються тумани та хмари.

Спосіб одержання золів молекулярними пучками полягає в тому, що у вакуумі разом випаровують речовину, що диспергується, охолодженій поверхні. Потім суміш розморожують і збирають в посудину. Цей метод забезпечує високу чистоту одержаного золю.

### ***Диспергаційні методи***

**Диспергуванням** називають тонке подрібнення твердих матеріалів або рідини і розподілення їх частинок в рідкому або газовому середовищі, внаслідок чого утворюються дисперсні системи: порошки, суспензії, емульсії, аерозолі.

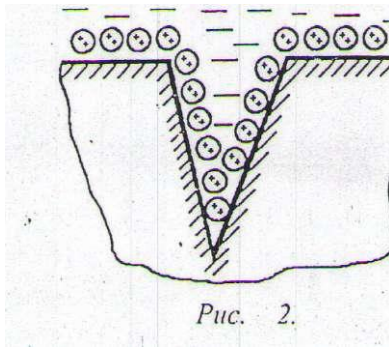
Методи подрібнення крупних утворень до колоїдного стану поділяються на механічні, фізичні та фізико-хімічні.

**Механічне диспергування.** Це один із основних шляхів утворення колоїдних систем у природі: при обвалах, вивітрюваннях, ерозії і т.п. Штучне механічне диспергування проводять за допомогою різних способів подрібнення. Такий процес складається з грубого, середнього та мілкового подрібнення. В основу дії машин дробилок закладено принципи роздавлювання, розколювання, випаровування, удару та інші.

Згідно з уявленнями Ребіндера, на подрібнення речовини витрачається енергія, яка дорівнює сумі роботи деформації твердого тіла  $W_{\text{деф}}$  та роботи утворення нових поверхонь  $W_{\text{пов}}$ :

$$W = W_{\text{деф}} + W_{\text{пов}} = KV + \sigma \Delta S, \quad (5)$$

де  $W$  - повна робота подрібнення;  $K$  - коефіцієнт пропорційності, який дорівнює деформації Одиниці об'єму тіла, що подрібнюється;  $V$  --об'єм тіла;  $\sigma$  - енергія утворення одиниці поверхні (поверхневий натяг);  $\Delta S$  - нова поверхня, яка утворилася при руйнуванні тіла.



Робота подрібнення збільшується пропорційно як об'єму речовини, що подрібнюється, так і величині нової поверхні, що утворилася.

Для зменшення витрат енергії на подрібнення та досягнення вищої дисперсності речовини в процесі подрібнення використовують **ефект Ребіндера** - зниження твердості речовини за рахунок добавок сторонніх речовин, які називаються понижувачами твердості. Такими речовинами можуть бути електроліти - солі та луки ( $NaCl$ ,  $CaCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $NaOH$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2SiO_3$ ), ПАР (лужні розчини мила, сульфінінові та сульфнафтенові кислоти, дубильні екстракції).

Ефект Ребіндера полягає в тому, що додані речовини адсорбуються в місцях дефектів кристалевих ґраток твердого тіла, наприклад в мікротріщинах.

Внаслідок такого ефекту значно знижуються зовнішні енергетичні витрати на процес подрібнення. Позитивна роль додатків полягає і в тому, що їх адсорбційні шари перешкоджають злипанню утворених частинок. Дію, подібну введенню речовин знижувачів твердості, виявляють і добавки рідини. Мокрий помол (там де він можливий) завжди більш ефективний, ніж сухий.

Подрібнення матеріалів ведуть за допомогою таких механізмів, як машини для попереднього подрібнення (ріжучої, розпилувальної або розколю вальної дії) та машин для кінцевого подрібнення (використовують млини різних конструкцій). Вибір способу подрібнення залежить від фізичного стану вихідної речовини.

Для підвищення дисперсності емульсій використовують гомогенізатори, дія яких заснована на продавлюванні емульсій під високим тиском через вузькі канали та щілини.

**Фізичні методи:** Ультразвукове диспергування є прикладом використання фізичних методів подрібнення. Ультразвукові хвилі з частотою від 20 тисяч до 1 мільйона коливань за секунду одержують допомогою

п'єзоелектричного осцилятора. Диспергуюча дія ультразвуку пов'язана з тим, що при проходженні звукової хвилі в рідині проходять місцеві швидкі змінні стиснення та розширення, які і утворюють розривну силу і призводять до диспергування завислих частинок.

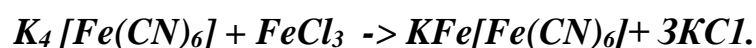
Проте вирішальну роль при цьому відіграє явище *кавітації* - коли при чергуванні стискань та розріджувань у рідині безперервно швидко утворюються та знову зникають порожнини. При стисненні порожнин місцево розвивається дуже високий тиск. Це спричиняє сильну механічну дію, яка здатна диспергувати не тільки рідину, але і тверді частинки. Крім того, при дії ультразвуку на колоїдні розчини, емульсії та суспензії відбувається їх стерилізація, тому що кавітація спричиняє руйнування тіл мікроорганізму та їхніх спор (це особливо важливо в медицині).

Хоч методи диспергування все більш удосконалюються, порівняння їх з конденсаційними методами одержання колоїдних систем показує, що для досягнення максимальної дисперсності  $1 \cdot 10^{-7} / 1 \cdot 10^{-9}$  м придатні тільки методи конденсації, тому що вони практично не потребують енергетичних витрат.

**Пептизація.** Свіжий (пухкий) осад переводять в золь шляхом його обробки пептизатором: розчином електроліту, поверхнево-активної речовини або розчинником. Під виразом "свіжий" осад розуміють пухкий осад, між частинками якого є прошарки дисперсійного середовища незалежно від часу його існування. Фактично пептизація - це не диспергування, а де агрегація частинок. Розрізняють три способи пептизації:

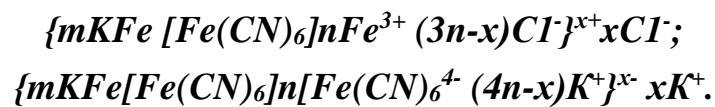
- 1) адсорбційна;
- 2) дисольюційна;
- 3) промивання осаду розчинником (дисперсійним середовищем).

Вибір способу пептизації визначається умовами одержання та властивостями осаду. Результатом пептизації в усіх випадках має бути розрізнення частинок та розподілення їх по всьому об'єму дисперсійного середовища. Припустимо, що осад важкорозчинної сполуки гексаціано (11) фериту (111) заліза [берлінської блакиті, або берлінської лазурі] одержаний за реакцією при стехіометричному співвідношенні компонентів:



Внаслідок реакції утворюється пухкий осад берлінської блакиті  $KFe[Fe(CN)_6]$ , на частинках якого відсутній ПЕШ. Тому в системі відсутні іони,

здатні до вибіркової адсорбції на частинках і утворення ПЕШ. Для того щоб відбулася пептизація, необхідно утворити на поверхні частинок осаду електростатичні сили відштовхування, які "примусили" б частинки віддалитися одна від одної і рівномірно розподілитися по всьому об'єму розчину, тобто утворити золь. Це можна реалізувати шляхом адсорбційної пептизації, тобто обробити осад розчином електроліту, в складі якого є іон - пептизатор, здатний до вибіркової адсорбції (відповідно з правилом Панета- Фаянса). Таким електролітом може бути як розчин  $FeCl_3$ , так і  $K_4 [Fe(CN)_6]$ . У розчині  $FeCl_3$  іоном-пептизатором буде іон  $Fe^{3+}$ , а в розчині  $K_4 [Fe(CN)_6]$  - іон  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ . Кожний з цих іонів адсорбується на кристалах  $KFe[Fe(CN)_6]$ , добудовуючи кристалевих ґраток та утворюючи шар потенціал визначаючих іонів. Адсорбція іонів феруму надає всім частинкам осаду позитивний заряд, а адсорбція іонів  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  - негативний. Але в обох випадках утвориться золь. Будову міцели золю можна схематично записати;



У першому випадку утворився золь зеленого кольору, а в другому - темно-синього.

В. Оствальд, вивчаючи *процеси пептизації*, вивів низку емпіричних закономірностей, які назвали правилом осадів Оствальда. Він встановив, що для пептизації певної маси осаду необхідна певна оптимальна концентрація  $c$ -

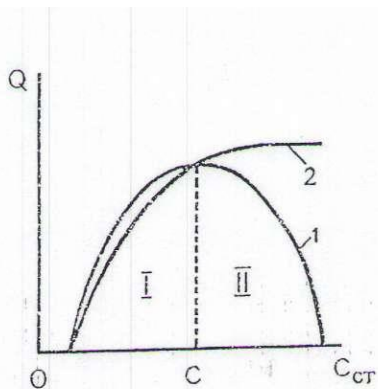


Рис. 3. Залежність пептизованої маси осаду  $Q$  від концентрації стабілізатора

електроліту пептизатора. Графічно це виражається кривою залежності частки пептизованого осаду  $Q$  від концентрації стабілізатора (рис. 3. крива 1), яка проходить через максимум, що відповідає оптимальному співвідношенню між масою взятого осаду та концентрацією електроліту.

З одного боку, за підвищеної концентрації електроліту процес пептизації зміщується у бік зворотного процесу - коагуляції або агрегації частинок, тому що надлишок електроліту стиснює

ПЕШ на частинках осаду і погіршує умови деагрегації. Коли пептизатором слугує ПАР, то для неї не існує критичного значення концентрації і вмісту не перешкоджає пептизації (рис. 3. крива 2).

З іншого боку, за сталої концентрації електроліту частка пептизованого осаду підвищується до максимальної величини при певному співвідношенні маси взятого осаду і концентрації електроліту. Надмірне збільшення маси осаду, внесеного до розчину електроліту, погіршує умови пептизації. Це пояснюється тим, що даної кількості електроліту недостатньо для утворення ефективного ПЕШ на частинках осаду, взятого в надлишку.

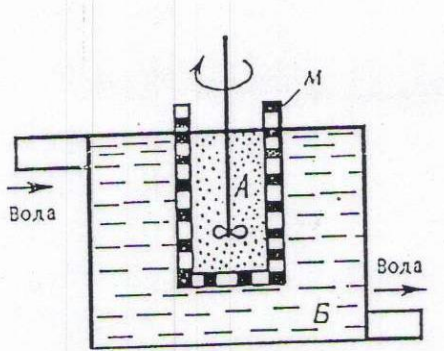


Рис. 4. Схема діалізатора:  
А - колоїдний розчин;  
Б - розчинник(вода); М - мембрана

### **Методи очистки колоїдних розчинів**

При одержанні колоїдних розчинів тим чи іншим способом, особливо за допомогою хімічних реакцій, практично неможливо точно підібрати

необхідне кількісне співвідношення реагентів. Тому в золях може бути надлишок електролітів, що знижує

стійкість колоїдних розчинів. Для одержання високостійких систем золі очищують як від електролітів, так і від інших низькомолекулярних домішок. Очистку колоїдних розчинів проводять методом діалізу або ультрафільтрацією.

**Діаліз** полягає у вилученні із золів низькомолекулярних речовин чистим розчинником за допомогою напівпроникної плівки (мембрани), через яку не проходять колоїдні частинки. Періодично або безперервно замінюючи розчинник у приладі для діалізу - діалізаторі (рис. 4.), можна практично повністю вилучити з колоїдного розчину домішки електролітів та низькомолекулярних неелектролітів.

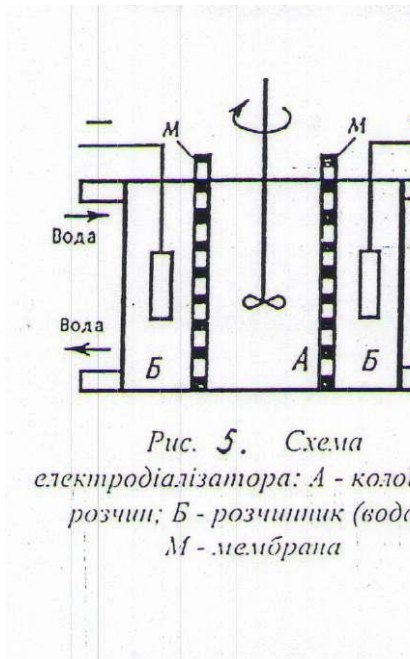
Недоліком методу є велика тривалість процесу (тижні, місяці). Надмірно тривалий діаліз приводить не тільки до видалення домішок, а й стабілізаторів, що дестабілізує та коагулює систему.

**Електродіаліз** - це процес діалізу, який проводять в постійному електричному полі. Прилад для його проведення називається електродіалізатором (рис. 5.). Електродіалізатор - це ємність, що розділена мембранами на три камери. Середню камеру заповнюють колоїдним розчином, з якого необхідно видалити домішки. В бокові камери вставляють електроди, до яких підводять постійний

електричний струм та забезпечують підведення та виведення розчинника (води). Під дією електричного поля

відбувається перенос катіонів із середньої камери в катодну, а аніонів - в анодну. Таким чином розчин в середній камері можна очистити від домішок за короткий проміжок часу (хвилини, години).

**Компенсаційний діаліз та вивідіаліз** - це методи, що розроблено для дослідження біологічних рідин, якими є колоїдні системи.



Принцип методу компенсаційного діалізу полягає в тому, що в діалізаторі замість чистого розчинника використовують розчини певних низькомолекулярних речовин різної концентрації. Наприклад, для визначення незв'язаного з білками, тобто вільного, в сироватці крові цукру, проводять електродіаліз ізотонічного соляного розчину, який містить різні концентрації цукру. В тому розчині, де концентрація

цукру дорівнює концентрації вільного цукру в сироватці крові, в ході діалізу концентрація цукру не змінюється. Цим методом була виявлена в крові наявність глюкози та сечовини у вільному стані.

До цього методу близький метод вивідіалізу (вивідифузії) за прижиттєвого визначення в крові низькомолекулярних складових частин. Для його проведення в перерізану судину вставляють скляні канюлі, розгалужені частини яких з'єднані між собою трубками з напівпроникного матеріалу. Всю систему розмішують в посудині, заповненій фізіологічним розчином або водою. Таким чином було знайдено, що в крові окрім вільної глюкози є вільні амінокислоти.

Принцип компенсаційного вивідіалізу був використаний при створенні апарату, названого "штучною ниркою". За допомогою "штучної нирки" можна очищати кров від продуктів обміну речовини, тимчасово замінюючи функцію хворої нирки.



**Ультрафільтрація** - це фільтрування колоїдних розчинів крізь напівпроникну мембрану, яка пропускає дисперсійне середовище з низькомолекулярними домішками і затримує частинки дисперсійної фази або макромолекули. Для прискорення процесу ультрафільтрації її проводять при перепаді тисків по обидва боки мембрани: при розрідженні (вакуумі) або підвищеному тиску. Для запобігання руйнування мембрани її кладуть на тверду пористу поверхню (рис. 6).

Ультрафільтрацією можна швидше відділити від колоїдного розчину електроліти та інші домішки (низькомолекулярні органічні сполуки), ніж при діалізі. При ультрафільтрації досягають високого ступеня очистки золю,

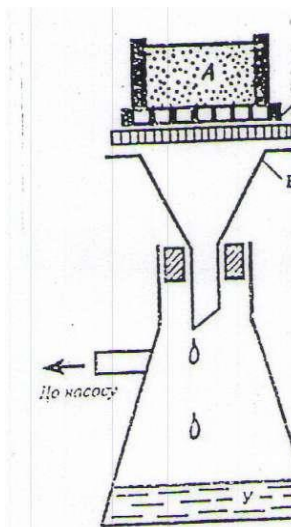


Рис. 6. Схема приладу для ультрафільтрації. А - колоїдний розчин; воронка; М - мембрана; П - перфорована пластинка; У - ультрафільтр.

періодично використовуючи його розбавлення водою.

На кінцевому етапі шляхом видалення дисперсійного середовища можна сконцентрувати колоїдний розчин. Ультрафільтрацію можна проводити разом з електродіалізом (електрофільтрація), внаслідок чого значно прискорюється виділення солей з колоїдного розчину.

Оскільки пори звичайних фільтрів пропускають колоїдні частинки, то при ультрафільтрації як мембрани використовують целофан, пергамент, азбест, керамічні фільтри. Використовуючи

мембрани з визначним діаметром пор, розділяють колоїдні частинки 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, а й може бути використана і для дисперсного аналізу та препаративного розділення дисперсних систем.

### Питання для самоконтролю:

1. Загальна характеристика дисперсних систем.
2. Класифікація дисперсних систем:
  - а) За дисперсністю;
  - б) За агрегатним станом дисперсної фази та дисперсійної середовища;
  - с) За структурою;

- d) За характером міжфазною взаємодією.
- 1. Класифікація основних методів отримання дисперсних систем.
- 2. Дисперсійні методи отримання дисперсних систем.
  - a) механічне диспергування;
  - b) електричне диспергування;
  - c) ультразвукове диспергування
  - d) хімічне диспергування;
- 3. Конденсаційні методи отримання колоїдних систем.
  - a) фізичні;
  - b) хімічні;
- 4. Методи очищення колоїдних систем:
  - a) діаліз,
  - b) електродіаліз,
- 5. Методи розділення дисперсної фази та дисперсійного середовища:
  - a) ультрафільтрування
  - б) ультрацентрифугування

### **Список використаних джерел:**

1. Фізична та колоїдна хімія : базовий підручник для студ.вищ.фарм.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. – 432с. – (Національний підручник).
2. Фізична та колоїдна хімія:підручник/Брускова Д.-М.Я., Кущевська Н.Ф., Малишев В.В. – К.:Університет «Україна», 2020. – 530 с.
3. Фізична та колоїдна хімія / С.О. Самойленко, Н.О. Отрошко, О.Ф. Аксьонова, О.В. Добровольська – Х.:Світ книг, 2018. – 340 с.
4. Колоїдна хімія:теорії і задачі:Навч. посібник. – Львів: «Магнолія 2006», 2019. –292 с.
5. Фізична хімія:теорія і задачі:Навч. посібник. 3-тє вид. перер. і допов. –Київ: Каравела, 2020. –415 с.
6. Волошинець В.А. Фізична хімія:Навчальний посібник / В.А. Волошинець, О.В. Решетняк. –Львів: Вид.Львівської політехніки, 2016. – 172 с.

7. Мchedлов-Петросян М.О. колоїдна хімія: Підручник. 2-ге вид., випр. і доп./ Мchedлов-Петросян М.О., Глазкова О.М., Лебідь В.І., Лебідь О.В., за ред. проф. М.О. Мchedлова-Петросяна. – Х:ХНУ ім. В. Каразіна, 2012. –500 с.
8. Скоробагатий Я.П. Фізична і колоїдна хімія та фізико-хімічні методи дослідження: Навчальний посібник / Я.П. Скоробагатий, В.Ф. Федорко. – Львів, Компакт-ЛВ, 2005. – 248с.
9. Воловик Л.С. Фізична хімія: Підручник. К.: Фірма «Інкос», Центр навчальної літератури, 2007. – 196.
10. Кононський В.І. Фізична та колоїдна хімія. – К.:Каравела, 2017. – 310 с.
11. Яцимирський В.К. Фізична хімія. – К.:Перун, 2010. – 512 с.
12. Яцков М.В., Буденкова Н.М., Міхіна О.І. Фізична та колоїдна хімія. Рівне:НУВГПМ, 2016. – 164 с.
13. Волошинець В.А. Фізична та колоїдна хімія. Фізико-хімія дисперсних систем та полімерів: навч. посіб./В.А. Волошинець. – 3-тє вид. перероб. і допов. – Львів: Видавництво «Львівська політехніка», 2017. –200 с.

## Лекція № 8

**Тема: Молекулярно-кінетичні, оптичні та електричні властивості колоїдних систем. Будова міцели та ПЕШ.**

**Актуальність теми:** Колоїдно-хімічні методи дослідження, що засновані на оптичних, молекулярно-кінетичних та електричних явищах з успіхом застосовуються для вивчення високодисперсних систем у біології, медицині та в фармацевтичній галузі. Дослідження оптичних властивостей дисперсних систем дає цінні відомості про їх структуру, розміри і форму частинок, а також дозволяє визначити концентрацію дисперсної фази. Електрофорез є фармакопейним методом визначення ступеня чистоти антибіотиків, вітамінів та інших ліків речовин, з його допомогою лікувальні препарати вводять у організм людини. Широке застосування знайшов електрофорез на папері, в агаровому або крохмальному гелі, для поділу та виділення різних лікарських та біологічно активних речовин. Компоненти розчину, наприклад, плазми крові мають різні рухливості і тому при тривалому електрофорезі просторово поділяються.

**Мета:** вміти використовувати молекулярно-кінетичні (седиментацію) та оптичні (нефелометрію та турбідиметрію) методи дослідження для вивчення будови та структури колоїдних систем; визначати абсолютну електрофоретичну рухливість. Вміння використовувати отримані на практиці електрофореграми як для діагностики захворювань, так контролю за їх перебігом.

**Основні поняття:** броунівський рух, дифузія, седиментрація, осмотичний тиск, конус Тіндала, рівняння Релея, розсіювання світла, оптична мікроскопія. Подвійний електричний шар, електрокінетичний потенціал, електроосмос, електрофорез.

### **План і організаційна структура лекції:**

1. Броунівський рух. Дифузія. Осмотичний тиск.
2. Седиментація та седиментаційна стійкість. Методи седиментаційного аналізу.
3. Оптичні властивості дисперсних систем. Розсіювання світла.
4. Оптичні методи дослідження колоїдних систем. Ультрамікроскопія. Нефелометрія, турбідиметрія.
5. Забарвлення колоїдних систем. Подвійне заломлення променів (ПЗП)
6. Електричні властивості колоїдних систем
7. Будова подвійного електричного шару. Електрокінетичний потенціал.
8. Електрокінетичні явища: електрофорез, електроосмос.
9. Потенціал протікання та седиментації
10. Будова колоїдної міцели

### **Зміст лекційного матеріалу (текст лекції)**

#### ***Броунівський рух***

Тепловий рух частинок дисперсної фази в колоїдних та мікрогетерогенних системах називається **броунівським** на честь англійського ботаніка Р. Броуна. У 1827 році Броун, спостерігаючи під мікроскопом водну суспензію кольорового пилку, помітив, що частки пилку перебувають у стані безперервного хаотичного руху. Він не зміг пояснити природу цього явища, але встановив, що рух частинок

пилку не слабшає з часом, не залежить від зовнішніх джерел енергії і тим інтенсивніше, чим вища температура.

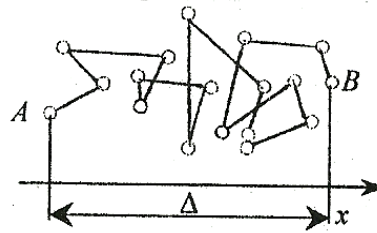


Рис. 1. Схема броунівського руху частки

Експериментальні дослідження броунівського руху привели до висновку, що він має молекулярно-кінетичну природу, тобто виникає внаслідок зіткнення молекул середовища з частинками дисперсної фази. Якщо частка велика, то імпульси, зумовлені ударами молекул об її поверхню, взаємно компенсуються. Але якщо розміри її незначні, то статистично завжди можливо, що за деякий проміжок часу кількість ударів молекул або їх інтенсивність з одного боку будуть більшими, ніж з іншого, і частка почне переміщатися у напрямку рівнодіючої всіх сил. Внаслідок великої кількості ударів частка змінює напрямок свого руху дуже часто, до 1020 разів на секунду. Тому траєкторія її руху є ламаною лінією невизначеної конфігурації (рис. 1).

На малюнку схематично представлено проекцію руху частинки на площині. Цю проекцію можна отримати, спостерігаючи броунівський рух однієї частинки мікроскоп і реєструючи її положення в полі зору через рівні проміжки часу.

Кількісною характеристикою броунівського руху є зсув (зміщення) частки  $\bar{\Delta}$  за час  $t$ . Зсувом частки називають відстань між проекціями початкової ( $A$ ) і кінцевої ( $B$ ) точок траєкторії на вісь зміщень ( $x$ ). Зміщення однаково ймовірні як ліворуч, так і в протилежному напрямку, тому обчислюють середню квадратичну величину:

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

де  $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \dots$  – окремі проекції зміщень частинки на вісь  $x$ ;  $n$  – кількість таких проекцій, взятих до розрахунку.

Розмір середнього зсуву частки може бути точно обчислена виходячи з статистичних символів. Для сферичної частки з радіусом  $r$  вона прямо пропорційна до абсолютної температури  $T$ , часу спостереження  $t$  і обернено пропорційна коефіцієнту тертя  $B=6\pi\eta r$ .

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

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

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

$$\overline{\Delta} = \sqrt{\frac{kTt}{3\pi\eta b}}, \quad (4)$$

або

де  $k$  – константа Больцмана;  $\eta$  – в'язкість середовища.

З рівняння (4) випливає, що  $\overline{\Delta}$  зменшується зі збільшенням радіусу. Частинки з розміром  $\sim 5 \cdot 10^{-6}$  м здійснюють коливання лише біля деякого центру, а за більшого розміру броунівський рух практично припиняється.

Рівняння Ейнштейна-Смолуховського містить величини, доступні експериментального визначення. Результати, отримані для часток різної природи та розмірів, показники дуже близька відповідність виміряних та обчислених значень  $\overline{\Delta}$  і стали блискучим підтвердженням молекулярно-кінетичної теорії, доказом існування молекул та статистичного характеру другого закону термодинаміки.

### Дифузія

**Дифузія** – це самовільний процес вирівнювання концентрації частинок в обсязі системи під впливом теплового руху.

Відповідно до першого закону Фіка:

$$dm = -D \cdot S \frac{dc}{dx} dt, \quad (5)$$

де  $dm$  – маса речовини, що продифундувала за час  $dt$ ;  $D$  – коефіцієнт

дифузії;  $\frac{dc}{dx}$  – градієнт концентрації;  $S$  – площа перерізу, через яке йде дифузія. Знак мінус показує, що дифузія йде у бік зменшення концентрації. Якщо

$-\frac{dc}{dx} = 1$ ,  $S=1$ ,  $dt=1$ , то  $D=dm$ , тобто *коефіцієнт дифузії* дорівнює масі речовини, що продифундувала в одиницю часу через одиницю площі при градієнті концентрації, що дорівнює одиниці. Розмірність  $D$ :  $[D]=\text{м}^2\text{с}^{-1}$ .

Ейнштейн вивів рівняння, що зв'язує коефіцієнт дифузії  $D$  з температурою  $T$ , в'язкістю дисперсного середовища  $\eta$  та радіусом дисперсної фази  $r$ . Ця залежність для сферичних частинок наступна:

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

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

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

Зіставляючи рівняння (4) та (6), отримуємо:

$$\overline{\Delta^2} = 2Dt \quad (7)$$

або 
$$\overline{\Delta} = \sqrt{2Dt}. \quad (8)$$

Рівняння (6) використовують для визначення розміру частинок у високодисперсних системах, якщо експериментально можна визначити коефіцієнт дифузії, при утрудненнях у визначенні  $D$  – використовують рівняння (8).

### **Осмотичний тиск**

Осмотичний тиск ультрамікрогетерогенних дисперсних систем можна знайти за рівнянням

$$\pi = \frac{m_{\text{общ}} / m_0}{V \cdot N_A} RT = \nu \frac{RT}{N_A} = \nu kT, \quad (9)$$

де  $m_{\text{общ}}$  – маса дисперсної фази;  $m_0$  – маса частки;  $V$  – обсяг системи;  $\nu$  – часткова концентрація;  $k$  – константа Больцмана.

Особливостями осмотичного тиску ліозолів у порівнянні з істинним розчинами є його невелика величина та непостійне значення. Невелике значення обумовлено низькою частковою концентрацією розчину, а нестабільність пов'язана зі спонтанною зміною розміру частинок внаслідок їхньої агрегації або дезагрегації. Слід зазначити, що осмотичний тиск ліозолів маскується присутніми електролітами. Повністю очистити ліозоль електролітів неможливо без порушення його стійкості.

Для двох ультрамікрогетерогенних дисперсних систем, що мають осмотичний тиск  $\pi_1$  і  $\pi_2$ , а також що знаходяться при однаковій температурі, можна записати:

$$\pi_1 = \nu_1 kT, \quad (10)$$

$$\pi_2 = \nu_2 kT. \quad (11)$$

Розділивши перше рівняння на друге, маємо:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2} \quad (12)$$

Отже, осмотичний тиск кожної ультрамікрогетерогенної дисперсної системи визначається величиною часткової концентрації, які відношення - лише ставленням часткових концентрацій. Якщо системи однієї природи мають

однакову масову концентрацію  $(m_{\text{зар}}/V)_1 = (m_{\text{зар}}/V)_2 = c$ , а  $m_0 = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho$ , тоді співвідношення  $\pi_1 / \pi_2$  назад пропорційно кубу радіусів їх частинок:

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

Звідси маємо, що навіть невелика зміна дисперсності викликає велику зміну осмотичного тиску.

Перелічені особливості розчинів ультрамікрогетерогенних дисперсних систем унеможливають застосування вимірювання осмотичного тиску (осмометрії) для визначення розміру частинок дисперсної фази.



## Седиментація

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

Процес осідання частинок дисперсної фази під дією сили тяжіння називають *седиментацією*, а системи, у яких відбувається ці процеси, називають *кінетично нестійкими*.

### Седиментаційно-дифузійна рівновага

Дисперсні системи, в яких для частинок дисперсної фази характерний хаотичний (броунівський) рух, мають більшу або меншу кінетичну стійкість. Осідання частинок завжди протидіє броунівський рух, що прагне рівномірно розподілити частинки по всьому об'єму системи. Що менше частинки, то сильніше проявляється вплив броунівського руху дифузії. В результаті броунівського руху, з одного боку, і дії сили тяжіння-з іншого, встановлюється седиментаційно-дифузійна рівновага, що характеризується певним рівноважним розподілом частинок по висоті. Цей розподіл описується рівнянням Лапласа-Перрена:

$$\ln \frac{v_1}{v_2} = \frac{mg(h_2 - h_1)(p - p_0)}{kTp}, \quad (14)$$

де  $v_1$  і  $v_2$  – часткові концентрації на висоті  $h_1$  і  $h_2$ ;  $m$  – маса частинки;  $T$  – температура;  $p$  і  $p_0$  – щільності частинок та середовища відповідно;  $k$  – константа Больцмана;  $g$  – прискорення сили тяжіння.

Рівняння (14) є окремим випадком універсального закону розподілу Больцмана, з його допомогою вперше в історії науки вдалося визначити величину найважливішої константи молекулярно-кінетичної теорії-числа Авогадро. На підставі отриманих даних з розподілу частинок гуммігуту по висоті в полі тяжіння, Перрен обчислив число Авогадро і знайшов для нього величину  $6,82 \cdot 10^{23}$ , близьку до тієї, яка була отримана іншими методами. В даний час метод підрахунку частинок на двох рівнях використовують для визначення маси та радіусу частинок. Наприклад, концентрацію частинок, що містяться на певній висоті дисперсної, після встановлення седиментаційно-дифузійної рівноваги, знаходять методом миттєвого фотографування через мікроскоп з сильним збільшенням ( $\times 1200-1800$ ), що дозволяє спостерігати частинки порядку 1 мкм.

Визначивши концентрації частинок на висоті  $h_1$  і  $h_2$ , щільності частинок дисперсної фази  $p$  і дисперсного середовища  $p_0$  можна розрахувати радіус частинок  $r$ .

#### Седиментаційний аналіз

У мікрогетерогенних системах, позбавлених броунівського руху, частинки дисперсної фази осідають або спливають (якщо  $p < p_0$ ).

Якщо рух потоку частинок в рідкому або газоподібному середовищі є ламінарним і може бути описаний рівнянням Стокса, то вимірювання швидкості осідання (випливання) частинок дає можливість визначити розмір частинок. На сферичну частинку з радіусом  $r$  і щільністю  $p$ , що вільно осідає в дисперсійному середовищі, щільність якої  $p_0$  і в'язкість  $\eta$ , діє сила тяжкості  $f$ , що дорівнює власній вазі частки:

$$f = \frac{4}{3} \pi r^3 (p - p_0) g, \quad (15)$$

де  $g$  – прискорення сили тяжіння.

Під дією сили тяжіння частинки у в'язкому середовищі рухається рівномірно-прискорено. Одночасно з силою тяжіння на частину діє сила опору середовища  $F$ , яка за законом Стокса дорівнює:

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

де  $v$  – швидкість седиментації. Спочатку частка рухається прискорено, тому що при малих швидкостях сила тяжіння перевищує силу тертя. При збільшенні швидкості руху сила тертя зростає й у певний момент врівноважує силу тяжкості, унаслідок чого починає рухатися постійною швидкістю. Тоді:

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (p - p_0) g = 6\pi r \eta v. \quad (17)$$

З рівняння (17) знаходимо швидкість седиментації:

$$v = \frac{2r^2 (p - p_0) g}{9\eta}. \quad (18)$$

Отже, швидкість сферичної частки, що вільно рухається під дією сили тяжіння, прямо пропорційна квадрату її радіусу і обернено пропорційна в'язкості дисперсійного середовища. Швидкість руху частинки можна визначити як

відношення шляху  $h$  до часу  $t$ , за який шлях пройдено,  $i$ , підставивши  $h/t$  рівняння (18) обчислити радіус частки:

$$r = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{\eta h / t}{(p - p_0)g}}. \quad (19)$$

Якщо рівняння (19) величина

$$\frac{9\eta}{2(p - p_0)g} = k = \text{const}, \quad (20)$$

тобто є величиною постійної для даної системи, тоді

$$r = \sqrt{kh / t}. \quad (21)$$

Рівняння (21) справедливе для частки розміром  $10^{-7}$ - $10^{-4}$  м.

Для прискорення осідання частинок дисперсних систем А. У. Думанський запропонував використовувати центрифугу, тобто, замінити гравітаційне поле відцентровим. Пізніше шведський учений Т. Свердберг сконструював ультрацентрифугу. У сучасних ультрацентрифугах кількість обертів досягає кількох тисяч на секунду, а відцентрове прискорення-мільйонів. У конструкції ультрацентрифуги передбачена можливість спостереження за процесом осідання частинок під час обертання, наприклад, фотографування або вимірювання показника заломлення. Радіус часток за швидкістю їх осідання в ультрацентрифузі визначають за допомогою рівняння:

$$r = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{\ln(x_2 / x_1)\eta}{(p - p_0)w^2\tau}}, \quad (22)$$

де  $w$  – частота обертання (кутова швидкість);  $x_1$  і  $x_2$  – відстань частинок від осі обертання на початку досвіду та через проміжок часу  $\tau$ .

Співвідношення  $\ln(x_2/x_1)/w^2\tau$  у наведеному рівнянні для даної системи має постійне значення та його називають константою седиментації:

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

Для сферичних частинок, що осідають у гравітаційному полі,

$$S_{\text{сед}} = 2r^2(p - p_0) / 9\eta = v / g. \quad (24)$$

Величина, зворотна седиментації, є мірою кінетичної стійкості дисперсної системи:

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

Оскільки більшість реальних дисперсних систем мають частинки неправильної геометричної форми (анізотричні), то за рівняннями (19) і (23) можна розрахувати так званий еквівалентний радіус, тобто. радіус частки сферичної форми, що осідає з тією ж швидкістю.

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

Він полягає у отриманні кривої седиментації, тобто залежності маси осаду  $m$  дисперсної фази, що осіла до певного часу, від часу осідання  $t$ . Для монодисперсної системи (з частинками одного розміру) така залежність є лінійною:

$$m = Q/Hvt, \quad (26)$$

де  $Q$  – загальна маса дисперсної фази;  $H$  – первісна висота стовпа дисперсної системи.

Всі реальні дисперсні системи полідисперсні (частки дисперсної фази мають різні розміри), і тому швидкості осідання неоднакові для різних фракцій; великі частки осідають швидше, дрібні – повільніше. Тому крива седиментації випукла до осі ординат.

Тангенси кута нахилу дотичних у даних точках кривої седиментації визначають швидкості седиментації відповідних фракцій частинок. Знаючи швидкість осідання частинок окремих фракцій, за рівнянням (19) можна розрахувати їх розміри (радіуси). Загальна кількість дисперсної фази, що осіла до довільного моменту часу  $t_1$ , виражається рівнянням

$$m_1 = Q_1 + \left( \frac{dm}{dt} \right)_{t_1} t_1. \quad (27)$$

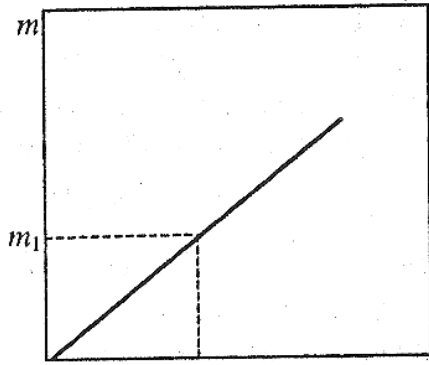


Рис. 1. Крива седиментація монодисперсної системи.

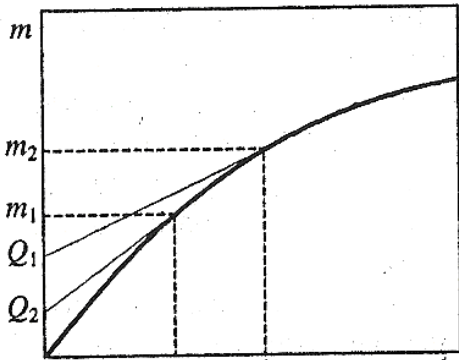


Рис. 2. Крива седиментація полідисперсної системи.

Величина  $Q_1$  визначається відрізком, що відсікається на осі ординат дотичної до кривої седиментації в точці  $t_1$ , і характеризує масу частинок у фракції, що націло випала в осад на момент часу  $t_1$ . Оскільки радіус частинок, що пройшли

протягом  $t_1$  всю висоту  $H$  дисперсної системи,  $r_1 = \sqrt{\frac{9\eta H / t_1}{2(p - p_0)g}}$ , то  $Q_1$  – це маса

частинок системи с  $r \geq r_1$ . Член  $(dm/dt)_{t_1} t_1$  характеризує масу частинок з  $r \geq r_1$ , що осіли до моменту часу  $t_1$ . Як правило, визначають відносну масу частинок дисперсної фази, що осіли (в % від загального вмісту дисперсної фази в системі). І тут  $m_{\text{макс}} = 100\%$ , а величини  $Q_1, Q_2$  являють собою процентні змісти фракції з радіусом відповідно  $r \geq r_1, r \geq r_2$  і т.д. Таким чином, можна побудувати інтегральну криву розподілу частинок за їх розмірами - залежність величини  $Q$  % від  $r$ . Загальний вигляд такої кривої представлений на рис. 3 а.

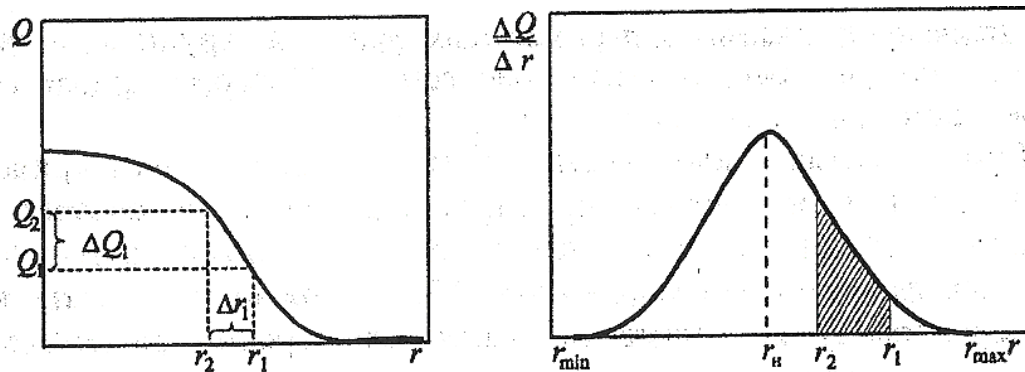


Рис. 3. Інтегральна (а) і диференціальна (б) криві розподілу частинок за радіусами.

Інтегральна крива дозволяє визначити відсотковий вміст фракції.

Для проведення седиментаційного аналізу полідисперсних систем використовують різного типу седиментометри.

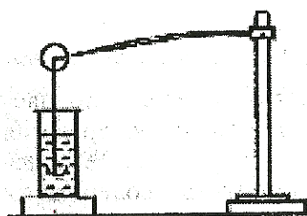


Рис. 4. Седиментометр Фігуровського

У седиментометрі Фігуровського (рис. 4) у пружного скляного або кварцового плеча прикріплена на скляній нитці з гачком на чашці, на якій накопичується осад. Прогинання плеча вимірюється за шкалою за допомогою мікроскопа. Принаймні осідання частинок дисперсної фази прогин плеча збільшується спочатку швидко, внаслідок переважного випадання більш важких частинок, та був все повільніше, до майже повного осідання. Визначаючи зміщення кінця нитки вниз по вертикалі та, відзначаючи час спостереження, отримують криву седиментацію. Такий метод досить просто, доступний і дає добрі результати.

При дисперсному аналізі високодисперсних систем або систем з малою різницею щільностей частинок дисперсної фази та дисперсійного середовища седиментацію проводять у відцентровому полі з використанням ультрацентрифуг.

Таким чином, короткий розгляд молекулярно-кінетичних властивостей дисперсних систем показує, що високодисперсні (ультрамикрогетерогенні) системи. Їхні властивості описуються загальними закономірностями, але виражені значно слабше, внаслідок малих величин часткової концентрації.

## Розсіювання світла

Характерні оптичні властивості дисперсних систем обумовлені гетерогенністю, що лежить в основі їхньої відмінності від гомогенних істинних розчинів. У разі частинок, що мають розміри менше половини довжини хвиль світла, що подає на них, відображення від поверхні частинки в певних напрямках не відбувається, світло розсіюється по всіх напрямках, огинаючи частинки, що зустрічаються на його шляху (явище дифракції).

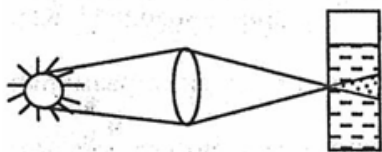


Рис. 1. Конус Тіндаля

Явище розсіювання світла при проходженні світлового пучка через газоподібне або рідке середовище, в якому зважені найдрібніші частинки, вперше спостерігав Тіндаль у вигляді конуса, що світиться (рис. 1). Це явище отримало назву ефекту Тіндаля. Він також спостерігав характерне блакитне свічення колоїдних розчинів на темному тлі при бічному освітненні. Це світіння було названо опалесценцією.

При пропущенні світла через чисту воду та істинні розчини низькомолекулярних речовин ефекту Тіндаля не спостерігається. Такі середовища одержали назву *оптично порожніх*.

Таким чином, ефект Тіндаля є важливим способом виявлення колоїдного стану, тобто, гетерогенності систем.

Теорія розсіювання світла була розроблена англійським фізиком Релеєм (1871 г.). Для систем з непровідними частинками сферичної форми, радіус яких менше довжини хвилі світла, що падає він вивів наступне рівняння:

$$I_p = I_0 24\pi^3 \frac{vV^2}{\lambda^4} \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + n_0^2} \right)^2 \quad (1)$$

де  $I_p$  – інтенсивність розсіяного світла;  $I_0$  – інтенсивність падаючого світла;  $n_1$  і  $n_0$  – показники заломлення відповідно дисперсної фази та дисперсійного середовища;  $V$  – обсяг частинки;  $v$  – часткова концентрація;  $\lambda$  – довжина світлової хвилі.

### ***З рівняння Релея можна зробити висновки:***

1. Інтенсивність розсіювання світла прямо пропорційна частковій концентрації. Отже, вимірявши інтенсивність розсіювання, можна визначити концентрацію дисперсної фази.

2. Інтенсивність розсіювання світла прямо пропорційна квадрату об'єму частки, тобто, зі збільшенням розміру частинок розсіювання збільшується. Однак необхідно пам'ятати, що теорія застосовна до частинок, що мають розмір не більше 0,1 довжини світлової хвилі. Таким чином, залежність між  $I_p$  та  $V$  відноситься тільки до релеївської області. За межами цієї області розсіювання або зникає (у молекулярних розчинах), або перетворюється на відображення (у мікрогетерогенних системах).

3. Розсіювання світла знаходиться у прямій залежності від різниці показників заломлення дисперсної фази та дисперсійного середовища. За рівності показників заломлення система не розсіює світла.

4. Величина  $I_p$  обернено пропорційна  $\lambda^4$ . Отже, розсіювання коротких хвиль (УФ, синіх) відбувається щодня інтенсивніше і це дозволяє пояснити фарбу дисперсійних систем. Наприклад, якщо розглядати при бічному освітленні безбарвний золь (мастици, сірки і т.д.), він буде пофарбований в синій колір, оскільки найбільше розсіювання спостерігається у коротких хвиль – синій і фіолетової частини спектра. Ці ж золі в світлі мають жовто-червоний або червоний колір, що пов'язано з частковою втратою внаслідок розсіювання фіолетової частини спектра. Блакитний колір піднебіння і червоний колір сходів і заходів обумовлені тими самими явищами.

Рівняння Релея справедливе тільки для золів з непровідними частинками (діелектриків). У золів з провідними частинками, особливо металів, необхідно враховувати як розсіювання, а й поглинання (абсорбцію) світла.

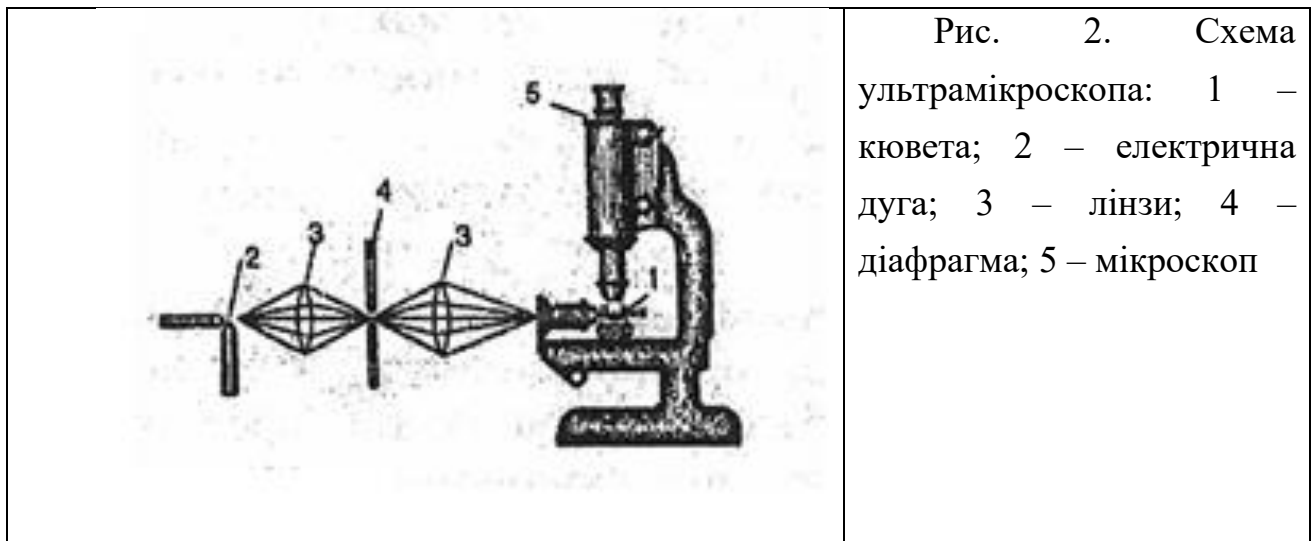
На опалесценцію зовні схожа флуоресценція, яка притаманна справжніх розчинів деяких барвників. Вона полягає в тому, що розчин має різне забарвлення в світлі, що проходить і відбитому, і в ньому можна спостерігати конус Тіндаля. Але суть цих явищ різна. Опалесценція обумовлена розсіюванням світла, довжина хвилі у своїй не змінюється. Флуоресценція – явище селективного поглинання світлового проміння та трансформування його у промінь з більшою довжиною хвилі.



Рівняння Релея в основі оптичних методів визначення розмірів частинок та концентрації дисперсної фази ультрамікрогетерогенних систем: ультрамікроскопії, нефелометрії та турбідиметрії.

### **Ультрамікроскопія**

Ультрамікроскопія від звичайної мікроскопії відрізняється тим, що дисперсна система, що досліджується, освітлюється збоку та спостерігають розсіяне світло. Внаслідок цього частинки здаються крапками, що світяться, на темному тлі і роздільна сила мікроскопа різко зростає, що дозволяє спостерігати частинки з діаметром до 2-3 нм.



Кювету 1 з колоїдним розчином, закріплену на предметному столику мікроскопа, освітлюють збоку інтенсивним пучком світла від електричної дуги 2, що проходить через лінзи 3. Між лінзами поміщена діафрагма 4 (щілина), що дозволяє висвітлювати їх. Спостереження ведуть в мікроскопі 5. При цьому на темному тлі видно крапки, що світяться і безперервно рухаються.

За допомогою ультрамікроскопа не можна безпосередньо визначити розміри та форму частинок, тому що спостерігає не самі частки, а розсіяне ними світло. Однак середній розмір частинки можна знайти таким чином.

За допомогою мікрометричної окулярної шкали ультрамікроскопа виділяють певний об'єм колоїдного розчину і підраховують число колоїдних частинок, що містяться в ньому. Припустимо, що  $\rho$  – щільність частинок дисперсної фази,  $c$  – масова концентрація золю,  $V$  – виділений оптичний об'єм,  $v$  – число частинок в обсязі  $V$ ;  $n$  – число частинок в одиниці обсягу,  $n = v/V$ ;  $m$  – маса окремої частинки,

$m = c/n$ ;  $V_0$  – обсяг окремої частинки  $V_0 = m/\rho = cV/v$ . Якщо частка має сферичну

форму, то її обсяг  $V_0 = \frac{4}{3}\pi r^3$ . Прирівнюючи обсяги, маємо, звідси

$$r = \sqrt[3]{\frac{3cV}{4\pi v\rho}} \quad (2)$$

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

для частинок, що мають форму куба, де  $a$  – ребро куба.

### Нефелометрія

Нефелометрія заснована на вимірі інтенсивності світла, розсіяного дисперсною системою. Рівнянню Релея (1) можна надати таку форму:

$$I_p = K \cdot vW^2 I_0 = K \cdot cV I_0, \quad (4)$$

де  $K$  – константа, що включає всі параметри, що вважаються постійними при вимірах, а  $c = Vv$  – об'ємна концентрація дисперсної фази.



Рис 3. Порошок у полі зору окуляра мікроскопа з мікрометричною сіткою

Для двох золів з однаковими частинками відношення інтенсивностей розсіяного світла дорівнює відношенню концентрацій золів

$$\frac{I_{p,1}}{I_{p,2}} = \frac{c_1}{c_2} \quad (5)$$

При однакових концентраціях відношення інтенсивностей дорівнює відношенню обсягів частинок:

$$\frac{I_{p,1}}{I_{p,2}} = \frac{V_1}{V_2} \quad (6)$$

Приймаючи один із золів за стандартний, можна визначити концентрацію досліджуваного золю або розмір його частинок. Вимірювання поводяться за допомогою нефелометрів. Інтенсивності світла, розсіяного стандартним і досліджуваним розчинами, зрівнюють, піднімаючи чи опускаючи кювети із золями. Відношення висот двох кювет обернено пропорційно концентрації золів або обсягів їх частинок.

### ***Турбідиметрія***

Турбідиметрія заснована на вимірі інтенсивності світла, що пройшло через середовище, що розсіює.

Розсіяне світло можна вважати фіктивно поглиненим, тоді розсіяння світла підпорядковуватиметься закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$\ln \frac{I_0}{I_n} = 2,3D = \tau l \quad (7)$$

де  $I_0$  – інтенсивність світла, що падає;  $I_n$  – інтенсивність світла, що пройшло через шар системи завтовшки  $l$ ;  $D$  – оптична щільність;  $\tau$  – каламутність системи.

Мутність  $\tau = I_p/I_0$ , а звідси і оптична щільність, відповідно до рівняння (1), пропорційні концентрації та квадрату обсягу частинок. Це дозволяє визначати розміри частинок та їх концентрацію за оптичною щільністю методом порівняння зі стандартними системами, використовуючи фотоелектроколориметри.

### ***Світлова та електронна мікроскопія***

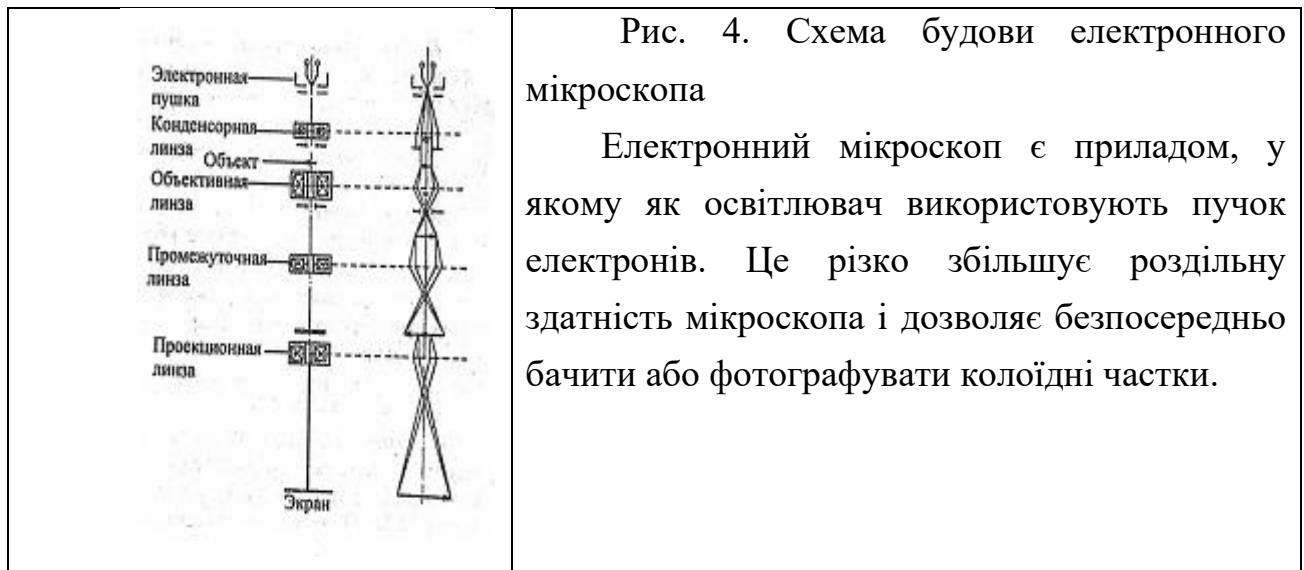
Найбільш інформативним методом визначення дисперсності та форми частинок є світлова та електронна мікроскопія. За допомогою цих методів можна спостерігати частинки та вимірювати їх розміри. Нижня межа світлової мікроскопії становить 100 нм, електронної мікроскопії 2-5 нм.

При дисперсійному аналізі, що виконується за допомогою світлового мікроскопа, найчастіше визначають статистичний діаметр (або радіус), що характеризує лише один лінійний розмір частинки. Причому при аналізі дисперсних частинок його усереднюють та визначають середньочисельний або середньомасовий (об'ємний) радіус, умовно замінюючи реальну полідисперсну суміш із системою частинок правильної форми та однакового розміру.

Для аналізу використовують оптичний мікроскоп будь-якого типу, в окуляр якого вставляють мікрометричну сітку. Вона розбиває поле зору мікроскопа на квадрати, у яких ведеться підрахунок частинок фракцій.

Для зручності обробки результатів частинки системи групують за фракціями, що відповідають певним інтервалом розмірів. Результати дисперсійного аналізу оформляють графічно у вигляді гістограм, інтегральних та диференціальних кривих розподілу.

При дисперсійному аналізі, що виконується за допомогою електронного мікроскопа, отримують електронні мікрофотографії частинок дисперсних систем і за ними визначають розміри та гранулометричний склад.



Електронна мікроскопія, незважаючи на деякі недоліки (дослідження сухих зразків та трудомісткість обслуговування), з успіхом застосовується для вивчення високодисперсних систем у біології, медицині та фармації.

### **Забарвлення колоїдних систем**

Дуже часто колоїдні системи мають те чи інше забарвлення яке залежить від багатьох чинників. Забарвлення коштовних або напівкоштовних каменів зумовлено присутністю в них дуже малих кількостей важких металів та їх оксидів у стані колоїдного ступеня роздрібнення. Такими домішками в природних рубінах є сполуки заліза, в ізумрудах - сполуки хрому. Дуже багато кольорів забарвлення дають золі металів високого ступеня роздрібнення.

Чинники забарвлення колоїдних систем дуже складні і не завжди зрозумілі. Є багато золів з діелектричними частинками, що мають специфічне забарвлення, яке залежить від вибіркової сорбції світлових променів їх частинками. Так, наприклад, золь сульфідів сурми має червоне забарвлення, що пояснюється вибірковою абсорбцією частинками сульфідів сурми синього кольору. На

забарвлення колоїдних систем впливають не тільки природа дисперсної фази та дисперсійного середовища, а й дисперсність частинок, їх форма та будова, оскільки ці чинники зумовлюють розсіювання та поглинання світла. Крім цього, забарвленість колоїдних золів може залежати також від способу їх підготовки, від умов його спостереження (у світлі, що проходить через розчин чи віддзеркалюється).

### ***Електричні властивості колоїдних систем***

Електричні властивості колоїдних систем обумовлені наявністю на поверхні частинок дисперсної фази подвійного електричного шару (ПЕШ) іонів. Подвійний електричний шар може утворитися внаслідок виборчої адсорбції одного з іонів електроліту, що міститься в розчині, за рахунок поверхневої дисоціації функціональних груп або орієнтації полярних молекул на міжфазному кордоні.

Наприклад, при утворенні золю AgI за реакцією між  $\text{AgNO}_3$  і KI на мікрокристаліках AgI адсорбуються іони, здатні добудовувати його кристалічну решітку. Це іони, що входять до її складу ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{I}^-$ ) або ізоморфні ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ). Якщо надлишку нітрат срібла, то адсорбуватися будуть іони срібла. У цьому тверда фаза заряджається позитивно. Надлишкові аніони притягуються до адсорбованих іонів.  $\text{Ag}^+$  внаслідок кулонівської взаємодії. Таким чином, на межі розділу фаз утворюється подвійний електричний шар, подібний до конденсатора. Іони внутрішньої обкладки ( $\text{Ag}^+$ ) називаються потенціаловизначальними, іони зовнішньої обкладки ( $\text{NO}_3^-$ ) -протиіонами. Якщо надлишку KI, то адсорбуються іони I<sup>-</sup>, а іони K<sup>+</sup> -протиіони.

Виникнення подвійного шару внаслідок поверхневої дисоціації можна розглянути з прикладу утворення золю діоксиду кремнію. Поверхневі молекули  $\text{SiO}_2$  взаємодіють з дисперсійним середовищем, утворюючи полікремнієву кислоту. Остання дисоціює, причому іони  $\text{H}^+$  переходять у рідку фазу, а іони  $\text{SiO}_3^{2-}$ , як міцніше пов'язані з поверхнею частинок, залишаються у твердій фазі. Внаслідок електростатичного тяжіння іони  $\text{H}^+$  утворюють з поверхневими силікат-іонами подвійний шар. Отже, у цьому випадку потенціалвизначальними є силікат-іони, а проти-іонами — іони  $\text{H}^+$ .

І нарешті, ще одним способом утворення подвійного шару є орієнтація полярних молекул на міжфазному кордоні. Наприклад, при отриманні водних емульсій вуглеводнів з використанням якості стабілізатора звичайних мил, молекули стабілізатора (емульгатора) орієнтовані на міжфазному кордоні таким чином, що вуглеводневі ділянки спрямовані до дисперсної фази, а полярні групи

- до води. При цьому потенціаловизначальними іонами є аніони жирних кислот з порівняно довгими вуглеводневими радикалами, а протиіонами - катіони лужного металу.

### ***Будова подвійного електричного шару***

Першу модель подвійного електричного шару запропонував Г. Гельмгольц (1879). Відповідно до цієї моделі подвійний шар є плоским конденсатором, одна обкладка якого знаходиться в твердій фазі, а інша - в розчині. Потенціал у такому подвійному шарі падає лінійно, як і потенціал у плоскому конденсаторі (рис.1).

Подальшим розвитком теорії будови подвійного електричного шару були роботи Л. Гуї (1910) та Д. Чепмена (1913). За їхньою моделлю протиіони утворюють не плоский, а розмитий шар, причому концентрація зарядів у ньому плавно зменшується зі збільшенням відстані від поверхні. Шар протиіонів у теорії Гуї-Чепмена називається дифузним шаром. Його формування визначається з одного боку електростатичним тяжінням до зарядженої поверхні, а з іншого - тепловим рухом, що прагнуть розподілити іони по всьому об'єму рідкої фази.

Основи сучасної теорії будови подвійного електричного шару розробили О. Штерном (1924). Відповідно до цієї теорії формування шару протиіонів визначається не тільки електростатичною взаємодією з зарядженою поверхнею, але і адсорбцією. Адсорбційні сили діють дуже коротких відстанях. Теорія також враховує, що протиіони мають цілком певні кінцеві розміри. Тому частина протиіонів знаходиться на молекулярній відстані ( $\delta$ ) від поверхні (рис.2), вони міцно пов'язані з поверхнею електростатичними та адсорбційними силами.

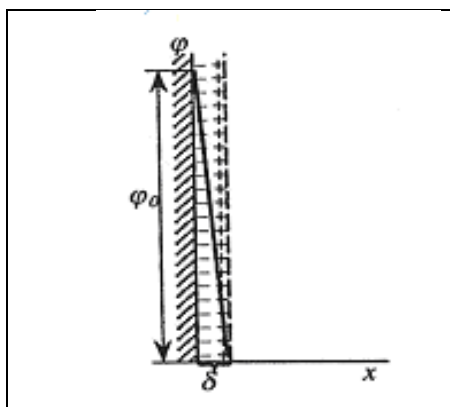


Рис. 1. Подвійний електричний шар Гельмгольца та відповідний стрибок потенціалу



### Вплив факторів на електрокінетичний потенціал

Зазначимо деякі, найбільш характерні властивості електрокінетичного потенціалу. Насамперед, його величина залежить від концентрації електролітів, присутніх у розчині. Збільшення концентрації іонів у розчині тягне у себе зменшення товщини дифузного шару і супроводжується зменшенням величини електрокінетичного потенціалу, тоді як величина поверхневого потенціалу  $\varphi^0$  залишається незмінною. З цього факту стає зрозумілим сенс ізоелектричного стану системи, коли дифузний шар під впливом збільшення концентрації електролітів стискається до товщини  $\delta$ , а  $\zeta$  - потенціал стає рівним нулю.

Величина електрокінетичного потенціалу залежить не тільки від концентрації іонів електроліту, а й від їхньої валентності, причому, виняткову роль у цьому випадку грають протиіони, тобто іони, заряд яких протилежний заряду твердої поверхні або самої частки. Здатність протиіонів знижувати величину  $\zeta$ - потенціалу швидко зростає з валентністю протиіону.

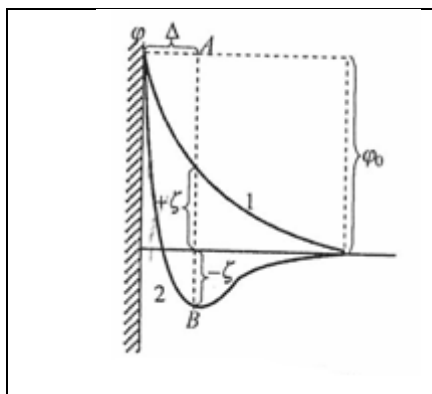


Рис. 3. Схема, що пояснює зміну знаку  $\zeta$ -потенціалу

Розрядна здатність іонів однакової валентності також різна. Так, катіон надає тим більше знижувальну дію на  $\zeta$ -потенціал, чим більше його об'єм. Для іонів лужних металів отримується наступний ряд:



Це пояснюється тим, що зі збільшенням об'єму іона зростає його поляризованість, що дозволяє йому ближче підійти до поверхні. Збільшення радіусу іона також призводить до зменшення його ступеня гідратації, що сприяє входженню іона в гелмгольцовський адсорбційний шар. Особливо сильний вплив на  $\zeta$ -потенціал мають одновалентні органічні катіони (основних барвників і алкалоїдів). Вони легко поляризуються, що зумовлює можливість їхнього переважного входження до гелмгольцовського шару та зниження  $\zeta$ -потенціалу.

Дослідження впливу різних іонів на величину  $\zeta$ -потенціалу призвело до відкриття явища перезарядки та різного знаку поверхневого та



електрокінетичного потенціалу для однієї і тієї ж межі розділу. Досвід показав, що водні іони, іони вищої валентності, а також ряд аніонів не тільки здатні значно знижувати величину  $\zeta$ - потенціалу, а й викликати зміну його знаку. Така дія окремих іонів пояснюється тим, що вони по відношенню до поверхні мають крім електростатичного, ще й значний адсорбційний потенціал (рис. 3). Така специфічна адсорбція пов'язана з поляризацією цього іона, або з поляризацією іонів або молекул, що знаходяться на поверхні. На рис. 3 наведено схему, що пояснює зміну знаку електрокінетичного потенціалу. Межа ковзання між пов'язаними та вільними протиіонами позначена АВ. Крива падіння ( $\phi_0$ - потенціала 2 відсікає на лінії АВ деякий відрізок, розташований під віссю абсцис). Це відповідає негативному значенню  $\zeta$ -потенціалу. Останнє вказує на те, що в адсорбційній частині ПЕШ міститься надлишок аніонів, що дасть  $\zeta < 0$ . Крива 1 характеризує зміну  $\phi_0$ -потенціалу до перезарядки. Тут  $\zeta$ -потенціал має позитивне значення.

При розбавленні колоїдного розчину  $\zeta$  -потенціал збільшується, але водночас при розведенні можуть десорбуватися потенціаловизначальні іони, що призводить до зменшення ( $\phi_0$  і відповідно  $\zeta$  -потенціалу. Такий самий вплив має і підвищення температури: внаслідок зростання інтенсивності теплового руху товщина дифузного шару збільшується, але одночасно зростає і десорбція потенціаловизначальних іонів.

### ***Електрокінетичні явища***

Електрокінетичними називають явища, що спостерігаються в дисперсних системах і які в тому, що частинки або рідина рухаються під дією різниці потенціалів, або різниця потенціалів виникає внаслідок руху частинок або рідини.

Електрокінетичні явища класифікуються таким чином:

1) електрокінетичні явища першого роду - відносне переміщення фаз під дією різниці потенціалів, до них відносяться: а) електрофорез - рух частинок дисперсної фази щодо нерухомого дисперсійного середовища; б) електроосмос - рух рідини щодо твердої поверхні капілярно-пористих мембран;

2) електрокінетичні явища другого роду - виникнення різниці потенціалів внаслідок вимушеного відносного переміщення фаз, до них відносяться: а) потенціал седиментації - виникнення різниці потенціалів при русі частинок у нерухомій рідині; б) потенціал протікання - виникнення різниці потенціалів під час руху рідини щодо нерухомої твердої поверхні.

### ***Електрофорез***

У 1808 році професор Ф. Ф. Рейс провів два цікаві досліди, які лягли в основу дослідження електричних властивостей дисперсних систем. У першому досвіді (рис. 4) він у мокру глину занурив дві скляні трубки, заповнив їх водою та помістив у них електроди.

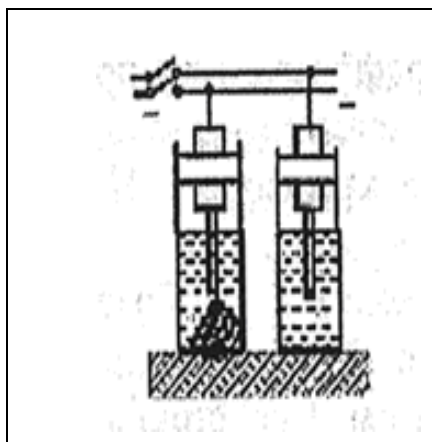


Рис. 4. Схема експерименту Рейсу з електрофорезу

При пропусканні постійного струму частинки глини рухалися до позитивного електрода. Це явище назвали *електрофорезом*.

Механізм електрофорезу полягає в тому, що під дією електричного поля подвійний шар іонів розривається на межі ковзання, частка набуває заряду і рухається до протилежно зарядженого електрода (рис. 5), протиіони дифузного шару рухаються в протилежний бік.

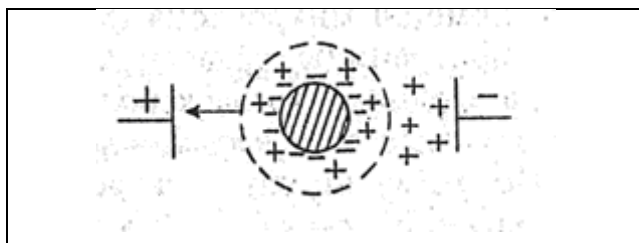


Рис. 5. Схема руху частки при електрофорезі

Однак при спостереженні електрофорезу здається, що вся рідина рухається одного електрода. Це тому, що для утворення подвійного шару потрібна дуже мала кількість електроліту. Так, наприклад, було встановлено, що при електрофорезі золю сульфіді миш'яку, стабілізованого сірководнем, на 0,67 г частинок, що виділилися на аноді, виявилось лише  $10^{-5}$  г водню, який виділився на катоді. Звідси свого часу був зроблений неправильний висновок про однобічність електрофорезу.

Швидкість електрофорезу залежить від величини електрокінетичного потенціалу і визначається рівнянням Гельмгольца - Смолуховського:

$$u_0 = \varepsilon_0 \varepsilon E \xi / \eta, \quad (4)$$

де  $u_0$  - лінійна швидкість руху фаз;  $\varepsilon$  — діелектрична проникність середовища;  $\varepsilon_0$  — електрична постійна, рівна  $8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м;  $E$  — напруженість поля;  $\xi$  – електрокінетичний потенціал;  $\eta$  – в'язкість середовища.

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

$$u_{ef} = \frac{u_0}{E} = \frac{h}{tE} = \frac{hl}{tV} = \frac{\epsilon_0 \epsilon \zeta}{\eta}, \quad (5)$$

де  $h$  – шлях, пройдений дисперсною фазою (часткою) за час  $t$ ;  $l$  – відстань між електродами;  $V$  – прикладена різниця потенціалів.

Найчастіше рівняння Гельмгольца – Смолуховського записують щодо  $\zeta$  – потенціалу (2)

Експериментально електрофорез досліджують шляхом спостереження за переміщенням окремих частинок в електричному полі за допомогою мікроскопа (мікроелектрофорез), або переміщення межі розділу колоїдна система – дисперсійне середовище до одного з електродів (макроелектрофорез). Останній метод називається методом рухомого кордону.

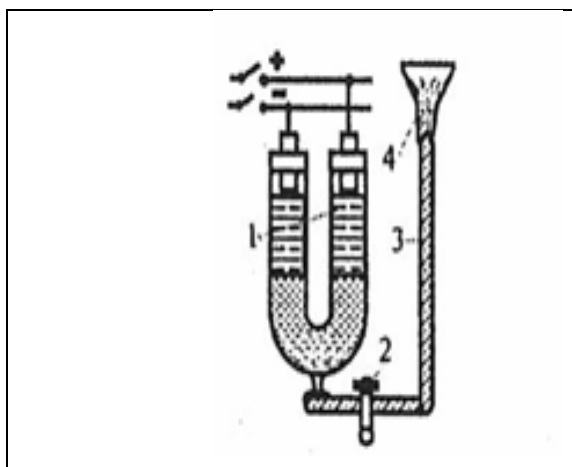
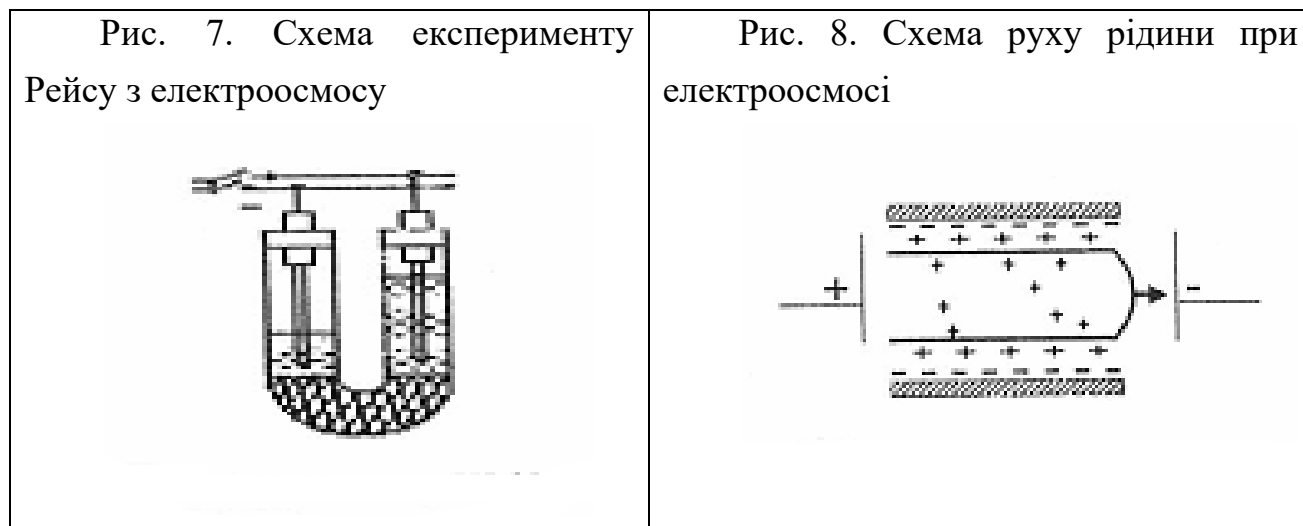


Рис. 6. Схема приладу щодо електрофорезу: 1 – U-образна трубка; 2 – кран; 3 – гумовий шланг; 4 – скляна вирва

За цим методом електрофорез проводять в U - образній градуйованій трубці 1 (рис.6), що має внизу кран 2, з'єднаний гумовим шлангом 3 зі скляною трубкою 4, яку наливають досліджуваній золь. У U – образну трубку наливають необхідну кількість (~ 1/3 трубки) бічної рідини (ультрафільтрат золь, або розчин електроліту з електричною провідністю, що дорівнює провідності золь), вставляють електроди і, обережно відкриваючи кран, добиваються чіткої межі золь – бічна рідина. Після занурення електродів у рідину кран закривають та вимірюють час  $t$ , за який межа під дією електричного поля піднімається на певну відстань.  $h$ .

### *Електроосмос*

У другому досвіді (рис.7) Рейс заповнив середню частину U – образної трубки скляної трубки товченим кварцем, налив води, завантажив електроди та пропустив постійний струм. Через деякий час рівень води в коліні з негативним електродом підвищився, а в другому коліні – знизився. Це явище отримало назву електроосмосу.



Механізм електроосмосу можна пояснити наступним чином. На внутрішній поверхні капілярів мембрани внаслідок поверхневої дисоціації утворюється подвійний електричний шар. При накладенні електричного поля дифузний шар протиіонів по межі ковзання рухається паралельно нерухомому адсорбційному шару (рис. 8) до електрода відповідного знаку, при цьому з ним рухається і певна частина дисперсійного середовища, так як між гідратною оболонкою іона і навколишньої рідиною діють сили молекулярного тертя. До протилежного електрода рухаються ті іони з обсягу рідини, які мають знак, протилежний до знаку протиіонів.

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

$$u_{\text{зон}} = \frac{u_0}{E} = \frac{v}{SE} = \frac{v l}{SV} = \frac{v l}{SIR} = \frac{v l \kappa S}{S l I} = \frac{v \kappa}{I} = \frac{\epsilon_0 \epsilon \zeta}{\eta}, \quad (6)$$

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

В цьому випадку  $\zeta$  - потенціал розраховують за рівнянням:

$$\zeta = \frac{\eta u_0}{\epsilon_0 \epsilon E} = \frac{\eta u_{\text{зон}}}{\epsilon_0 \epsilon} = \frac{\eta \kappa v}{\epsilon_0 \epsilon I} \quad (7)$$

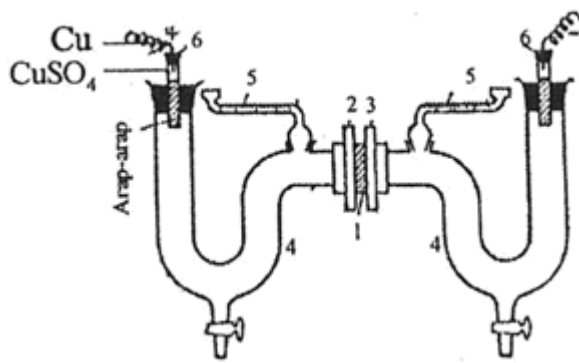


Рис. 9. Схема приладу щодо електроосмосу: 1 – пориста діафрагма; 2, 3 – фланці; 4 – симетричні судини; 5 – відлікові трубки; 6 – електроди

Експериментально електроосмос досліджують з перенесення рідини через мембрану (капілярно-пористі матеріали, діафрагму) до одного з електродів.

Для проведення вимірювань використовують різного типу установки. Одна з них наведена на рис. 9. Пориста діафрагма 1, затиснута між фланцями 2 і 3, розділяє дві симетричні судини 4 з відліковими капілярними трубками 5 і електродми, що неполяризуються. 6 (Cu/CuSO<sub>4</sub>—агар). Осередок заповнюють розчином електроліту так, щоб меніск рідини знаходився в середній частині градуйованих трубок. З'єднавши електроди із зовнішнім джерелом струму, вимірюють об'єм переміщеної рідини (V) за деякий час (t) у капілярних трубках внаслідок електроосмосу в діафрагмі 1. Об'ємну швидкість електроосмотичного перенесення рідини розраховують по відношенню:  $v = V/t$ .

### ***Потенціал протікання та седиментації***

У 1859 році Квінке відкрив явище, протилежне електроосмосу - при протіканні під тиском рідини через пористу мембрану виникла різниця потенціалів (рис. 10, а), яку назвали потенціалом протікання.

Це зумовлено наявністю ПЕШ на межі розділу фаз. При протіканні під тиском рідини через пористу діафрагму відбувається деформація ДЕС та іони дифузного шару зміщуються у напрямку потоку рідини. Внаслідок цього руху зарядів уздовж кордону виникає поверхневий струм і різницю потенціалів на кінцях капілярів діафрагми; ця різниця потенціалів, своєю чергою, призводить до появи струму провідності у зворотному напрямку. Різниця потенціалів зростає до встановлення рівності цих струмів та в стаціонарних умовах стає постійною. Потенціал перебігу виражається наступним рівнянням:

$$U_n = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \zeta \rho}{\eta \kappa}, \quad (8)$$

де  $\rho$  — тиск, що викликає перебіг рідини.

Дорн в 1878 році виявив, що при осіданні суспензії кварцу під дією сили тяжіння виникає різницю потенціалів між рівнями різної висоти (рис. 10, б) — потенціал седиментації.

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

Потенціал седиментації визначають за рівнянням:

$$U_c = \frac{\zeta \varepsilon_0 \varepsilon \zeta \rho}{\eta \kappa}, \quad (9)$$

де  $\rho$  і  $\rho_0$  — щільності частинок дисперсної фази та дисперсійного середовища відповідно;  $g$  — прискорення сили тяжіння;  $\varphi$  — об'ємна частка дисперсної фази, яка для сферичних частинок радіусу  $r$  та кількості  $n$  в одиниці об'єму дорівнює

$$\frac{4}{3} \pi r^3 n$$

Насамперед зазначимо, що після відкриття електрокінетичних явищ вдалося показати, що  $\zeta$ -потенціал є найважливішим фактором стійкості для низки колоїдних розчинів і більш грубих дисперсних систем. Зміна стійкості таких систем відбувається симбатно зі зміною  $\zeta$ -потенціалу.

Дослідження електрофорезу відкрили можливості для характеристики складних природних білків (їх фракційного складу), характеристики ензимів, вірусів, бактерій, формових елементів крові, латексів та ін. Сьогодні електрофорез є фармакопейним методом визначення ступеня чистоти антибіотиків, вітамінів та інших ліків речовин, з допомогою лікувальні препарати вводять у організм людини. Широке застосування знайшов електрофорез на папері, в агаровому або крохмальному гелі, для поділу та виділення різних лікарських та біологічно активних речовин. Електрофорез (фронтальний) - це єдиний спосіб прямого визначення абсолютної електрофоретичної рухливості. Компоненти розчину, наприклад, плазми крові мають різні рухливості і тому при тривалому електрофорезі просторово поділяються. Отримані таким чином електрофореграми

можуть успішно використовуватися як для діагностики захворювань, так контролю за їх перебігом.

Дослідження  $\zeta$ -потенціалу на кордоні тверда фаза-рідина за допомогою електроосмосу або потенціалу протікання дозволили зробити висновок про стан поверхні різних твердих тіл. Зокрема, для різних бентонітів було показано, що характер обміну іонів на поверхні, а також низку інших важливих властивостей пов'язані з наявністю певного заряду на поверхні частинок.

Електрофорез та електроосмос знайшли різноманітні технічні застосування. Розглянемо деякі з них.

Електрофорез застосовують у ряді виробництв:

а) при покритті різних металевих поверхонь тонким шаром каучуку із латексу. Негативно заряджені частинки латексу рухаються до анода, яким служить предмет, що покривається, і осаджуються на ньому, утворюючи більш-менш товстий шар;

б) у виробництвах, де є шкідливі дими та пил, а також для уловлювання у заводських трубах цінних відходів виробництва застосовуються електрофільтри. Для цього в димових трубах встановлюються металеві стрижні, заряджені негативно до потенціалу в десятки тисяч вольт, внаслідок чого негативно заряджені тверді частинки диму та пилу осідають на внутрішню поверхню труб. У такий спосіб очищаються гази від домішок.

Електроосмос використовують для вирішення низки технічних завдань:

а) для електроосмотичного видалення води з просочених нею твердих, роздроблених тіл, особливо у випадках, коли одного тиску недостатньо для зневоднення матеріалів;

б) для електроосмотичного просочення пористих матеріалів розчинами речовин, що підвищують якість цих матеріалів, та ін..

### ***Будова колоїдної міцели***

Теорія подвійного електричного шару Штерна дозволила пояснити будову частинок дисперсної фази колоїдних систем. Кожен ліофобний золь складається з міцел та інтерміцелярної рідини. Міцела - це структурна колоїдна одиниця, інтерміцелярна рідина - дисперсійне середовище, що розділяє міцели і містить електроліти, неелектроліти та поверхнево-активні речовини.

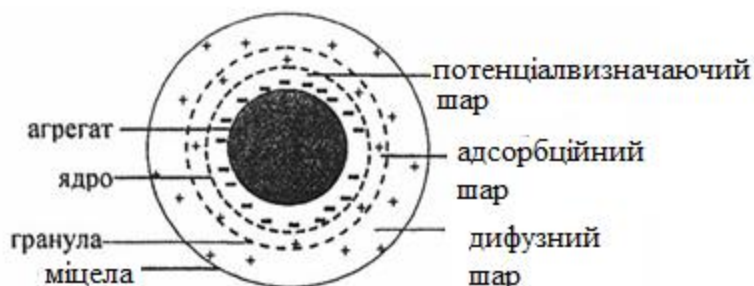
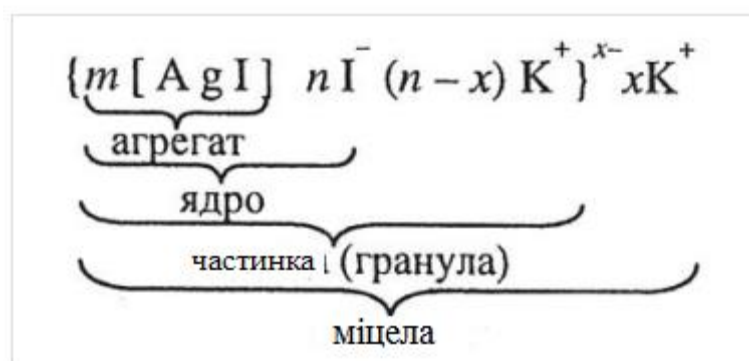


Рис. 11. Схема будови міцели

Міцела - це кристалик дисперсної фази з навколишнім подвійним електричним шаром. Тверда фаза, що міститься всередині міцели, називається агрегатом (рис. 11), агрегат з потенціаловизначальними іонами - ядром міцели. Ядро разом з адсорбційним шаром утворює частинку або гранулу, оточену дифузним шаром.

Склад міцели виражають формулою. Наприклад, склад міцели золю йодиду срібла, що утворюється при надлишку йодиду калію, виражається формулою:



(10)

де  $m$  — число молекул йодиду срібла;  $n$  — число потенціалвизначальних іонів йоду;  $(n-x)$  — число іонів калію в адсорбційному шарі;  $x$  — число іонів калію у дифузному шарі. Потенціаловизначальними іонами, за правилом Панета-Фаянса, є іони йоду, тому що вони добудовують кристалічну решітку  $AgI$  і тому саме вони, а не іони калію утворюють потенціалвизначний шар. Заряд гранули  $x$ -обумовлений надлишком іонів йоду у кількості  $x$  порівняно з кількістю іонів калію. Міцелла електронейтральна, тому в дифузному шарі міститься  $x$  іонів калію. Якщо потенціалвизначний іон дво- або тризарядний, то число однозарядних адсорбційних протиіонів буде  $2(n-x)$  або  $3(n-x)$  і заряд гранули будови становитимуть  $2x$  або  $3x$  з відповідним знаком. Наприклад, формула



міцели золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  якщо електролітом – стабілізатором є  $\text{FeCl}_3$ , записується наступним чином:

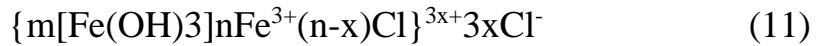
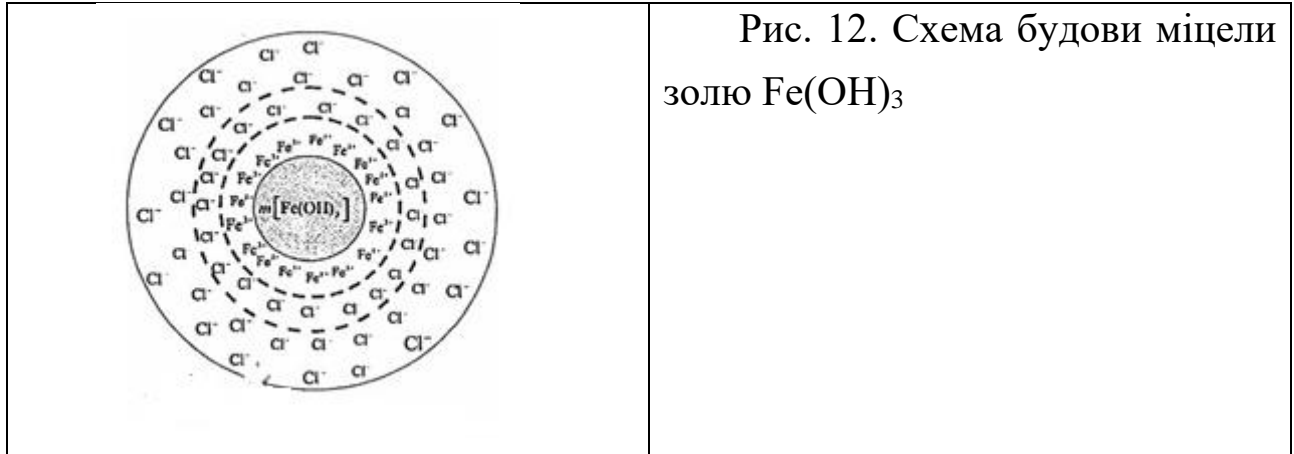


Схема будови міцели золю  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  зображена на Рис.12.



### Питання для самоконтролю:

1. Броунівський рух. Його кількісні характеристики.
2. Дифузія. Закон Фіка. Рівняння Енштейна.
3. Осмотичний тиск в дисперсних системах.
4. Седиментація. Седиментаційно- дифузна рівновага. Седиментаційний аналіз дисперсних систем.
5. Оптичні явища в дисперсних системах.
6. Розсіяння світла колоїдними системами. Рівняння Релея.
7. Поглинання світла.
8. Оптичні методи дослідження колоїдних систем : нефелометрія, турбідиметрія, електронна мікроскопія.
9. Електрокінетичні явища: електрофорез, електроосмос, потенціал протікання, потенціал седиментації.
10. Які електрокінетичні явища називають явищами першого роду? Другого роду?
11. Дайте визначення електрофорезу
12. Дайте визначення електрокінетичного потенціалу
13. Поясніть взаємозв'язок поверхневого і електрокінетичного потенціалу.
14. Будова подвійного електронного шару (ПЕШ). Потенціали ПЕШ.

15. Будова міцели гідрофобного золю.
16. Поясніть напрям електрофорезу в залежності від знаку заряду гранули міцели.
17. Електрокінетичні явища у медико-біологічних дослідженнях.

### **Список використаних джерел:**

1. Фізична та колоїдна хімія : базовий підручник для студ.вищ.фарм.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. – 432с. – (Національний підручник).
2. Фізична та колоїдна хімія:підручник/Брускова Д.-М.Я., Кущевська Н.Ф., Малишев В.В. – К.:Університет «Україна», 2020. – 530 с.
3. Фізична та колоїдна хімія / С.О. Самойленко, Н.О. Отрошко, О.Ф. Аксьонова, О.В. Добровольська – Х.:Світ книг, 2018. – 340 с.
4. Колоїдна хімія:теорії і задачі:Навч. посібник. – Львів: «Магнолія 2006», 2019. –292 с.
5. Фізична хімія:теорія і задачі:Навч. посібник. 3-тє вид. перер. і допов. –Київ: Каравела, 2020. –415 с.
6. Волошинець В.А. Фізична хімія:Навчальний посібник / В.А. Волошинець, О.В. Решетняк. –Львів: Вид.Львівської політехніки, 2016. – 172 с.
7. Мчедлов-Петросян М.О. колоїдна хімія: Підручник. 2-ге вид., випр.. і доп./ Мчедлов-Петросян М.О., Глазкова О.М., Лебідь В.І., Лебідь О.В., за ред.. проф.. М.О. Мчедлова-Петросяна. – Х:ХНУ ім.. В. Каразіна, 2012. –500 с.
8. Скоробагатий Я.П. Фізична і колоїдна хімія та фізико-хімічні методи дослідження: Навчальний посібник / Я.П. Скоробагатий, В.Ф. Федорко. – Львів, Компакт-ЛВ, 2005. – 248с.
9. Воловик Л.С. Фізична хімія: Підручник. К.: Фірма «Інкос», Центр навчальної літератури, 2007. – 196.
10. Кононський В.І. Фізична та колоїдна хімія. – К.:Каравела, 2017. – 310 с.
11. Яцимирський В.К. Фізична хімія. – К.:Перун, 2010. – 512 с.
12. Яцков М.В., Буденкова Н.М., Міхіна О.І. Фізична та колоїдна хімія. Рівне:НУВГПМ, 2016. – 164 с.

13. Волошинець В.А. Фізична та колоїдна хімія. Фізико-хімія дисперсних систем та полімерів: навч. посіб./В.А. Волошинець. – 3-тє вид. перероб. і допов. – Львів: Видавництво «Львівська політехніка», 2017. –200 с.

## Лекція № 9

### **Тема: Стійкість і коагуляція колоїдних систем**

**Актуальність теми:** Колоїдні системи в наслідок досить великої питомої поверхні дисперсної фази є принципово агрегативно нестійкими системами. В деяких випадках необхідно стабілізувати колоїдну систему (при приготуванні аерозолів, емульсій суспензій).

**Мета:** вміти застосувати загальні закономірності поведінки колоїдних систем у різних умовах, при зміні зовнішніх факторів за для підвищення ефективності дії препаратів та збільшення їх терміну придатності.

**Основні поняття:** коагуляція, стійкість, фактор стійкості, іон-коагулянт, поріг коагуляції, коагуляційна здатність

### **План і організаційна структура лекції:**

1. Стійкість та коагуляція дисперсних систем
2. Фактори стійкості дисперсних систем
3. Теорії стійкості й коагуляції
4. Стійкість та коагуляція ліофобних золів
5. Електролітна коагуляція
6. Кінетика коагуляції
7. Фізична теорія стійкості і коагуляції
8. Особливі випадки коагуляції. Чередування зон коагуляції
9. Коагуляція сумішами електролітів. Гетерокоагуляція. Взаємна коагуляція.
10. Явища звикання золів. Колоїдний захист і сенсibiliзація

### **Зміст лекційного матеріалу (текст лекції)**

#### ***Стійкість та коагуляція дисперсних систем***

Під стійкістю дисперсних систем розуміють сталість у часі її стану та основних властивостей: дисперсності, рівномірного розподілення частинок дисперсної фази в об'ємі дисперсійного середовища і характеру взаємодії між частинками. Стійкість дисперсних систем займає центральне місце в колоїдній

хімії, оскільки основні класи колоїдних систем - ліофобні колоїди - термодинамічно нестабільні, тобто схильні до коагуляції.

*Коагуляція* - це процес злипання частинок дисперсної фази при втраті системою агрегативної стійкості. Надання системам стійкості вимагає спеціальних методів стабілізації. Тільки за таких умов можливе одержання та використання багатьох цінних матеріалів, продуктів, лікарських препаратів, аерозолів та ін.

У 1920 році М.П. Песков запропонував поділяти стійкість дисперсних систем на два види: седиментаційну (кінетичну) та агрегативну.

***Седиментаційна стійкість*** - це здатність системи зберігати рівномірне розподілення частинок в об'ємі, тобто протистояти дії сили тяжіння і процесам осідання частинок. Основними умовами цієї стійкості є висока дисперсність і участь частинок дисперсної фази в броунівському русі.

***Агрегативна стійкість*** - це здатність системи зберігати розподілення часток за розмірами у часі та протистояти агрегації частинок. За цими ознаками системи поділяються на два класи:

1) термодинамічно стійкі (або. ліофільні) колоїди, які самовільно диспергуються та існують без додаткової стабілізації (міцелярні розчини ПАР, розчини високомолекулярних сполук). При утворенні таких систем вільна енергія Гіббса зменшується ( $\Delta G \rightarrow 0$ );

2) термодинамічно нестійкі (або ліофобні) системи (золі, суспензії, емульсії). Уявлення про седиментаційну та агрегативну стійкість доповнюють поняття про конденсаційну (фазову) стійкість. Йдеться про структуру та міцність агрегатів, які утворюються при коагуляції дисперсної системи. Конденсаційно стійкі системи утворюють слабкі агрегати (флокули) або рихлі осади, в яких частинки втрачають індивідуальну рухливість. Проте вони зберігаються як такі протягом довгого часу. Цьому сприяють прошарки дисперсійного середовища між частинками дисперсної фази. Агрегати з такою структурою при відповідних умовах можуть знову розпадатися на окремі частинки, тобто пептизуватися.

Конденсаційно нестійкі системи утворюють агрегати з міцною структурою. Це спричиняє безпосередні фазові контакти частинок між собою, процеси кристалізації, зрощення частинок і т.п. Такі структури незворотні.

***Фактори стійкості дисперсних систем***

Агрегативна стійкість дисперсних систем різна. Одні системи можуть існувати секунди після їх утворення, а інші - протягом тривалого часу. Найбільш нестійкими за своєю природою є гідрофобні колоїдні системи, для яких характерна слабка взаємодія між частинками дисперсної фази і дисперсійного середовища. Стабільність таких систем зумовлюють фактори стійкості.

Фактори агрегативної стійкості дисперсних систем поділяться на термодинамічні та кінетичні.

До термодинамічних факторів належать такі:

1) електростатичний - сприяє утворенню електростатичних сил відштовхування, які зростають при збільшенні потенціалу поверхні частинок ( $\phi$  - потенціал) і, особливо, електрокінетичного потенціалу ( $\zeta$  - потенціал);

2) адсорбційно-сольватний - призводить до зменшення міжфазного натягу при взаємодії частинок дисперсної фази з середовищем (завдяки адсорбції та сольватації) і зниженню енергії Гіббса поверхні розподілу фаз;

3) ентропійний - є доповненням до двох перших факторів і діє у високодисперсних системах, частинки дисперсної фази яких беруть участь у броунівському русі. Суть його полягає в "прагненні" дисперсної фази рівномірно розподілитися по всьому об'єму системи.

До кінетичних факторів стійкості, які знижують швидкість агрегації частинок дисперсної фази, належать:

1) структурно-механічний - пов'язаний з утворенням на поверхні частинок захисних шарів (плівок), які мають пружність та механічну міцність. їх руйнування вимагає затрат енергії та часу;

2) гідродинамічний - знижує швидкість агрегації внаслідок зміни в'язкості середовища, густини дисперсної фази та дисперсійного середовища.

У реальних системах агрегативна стійкість визначається одночасною дією кількох факторів. Особливо велика стійкість дисперсних систем спостерігається при сукупній дії термодинамічних і кінетичних факторів, коли поряд зі зниженням між фазного натягу проявляються структурно - механічні властивості міжфазних прошарків.

Кожному фактору стійкості відповідає специфічний метод його нейтралізації. Наприклад, дія електростатичного фактора значно знижується при введенні в систему електролітів, які спричиняють стиснення ПЕШ. Сольватацію при дії адсорбційно-сольватного факторі усунути вимкнена ліофобізацією частинок дисперсної фази за допомогою адсорбції відповідних речовин. Дію

структурно-механічного фактору можна зменшити введенням до системи речовин, які розряджають та розчиняють пружні структуровані шари на поверхні частинок.

### ***Теорії стійкості й коагуляції***

Розвиток уявлень про стійкість і механізми коагуляції гідрофобних колоїдів розчинами електролітів базувався на теоріях, за допомогою яких, намагалися пояснити:

- 1) чому коагуляція настає за певної концентрації електроліту - коагулятора;
- 2) чому при цьому головну роль відіграє концентрація іона, який несе заряд, протилежний заряду частинки;
- 3) чому вплив заряду іона-коагулятора підпорядковується закономірності, що описується правилом Шульце-Гарді.

Усі теорії коагуляції можна поділити на адсорбційні та електростатичні. Адсорбційна теорія коагуляції Г.Фрейдліха виходить з положення, що при коагуляції золів іони-коагулятори адсорбуються колоїдними частинками відповідно з ізотермою адсорбції. Ця теорія пояснювала зниження  $\zeta$  - потенціалу до критичного значення зменшенням кількості зарядів потенціал визначаючих іонів внаслідок нейтралізації. Вона має обмежене використання, тому що не завжди спостерігалась еквівалентність адсорбції різних електролітів і співпадання ізотерм адсорбції різних іонів. Крім того, в багатьох випадках коагуляція пов'язана зі змінами лише в дифузному шарі, а заряд потенціалвизначаючих іонів залишається сталим.

На відміну від адсорбційної, електростатична теорія Г.Мюллера виходила з того, що введення електроліту в золь не змінює загального заряду в подвійному шарі частинки, а призводить до стиснення дифузного шару. Зменшення товщини іонної атмосфери спричиняє зниження  $\zeta$  - потенціалу, яке можна розрахувати на основі теорії сильних електролітів Дебая-Гюкеля. Внаслідок зниження  $\zeta$  - потенціалу зменшується стійкість золю. Ця теорія не враховує адсорбцію введених іонів та їх входження в структуру ПЕШ.

Сучасна фізична теорія стійкості колоїдних систем була розвинута Б.В.Дерягіним і Л.Д.Ландау в 1937 -1941 роках, а пізніше незалежно від них голландськими вченими Фервеем і Овербеком (ДЛФО). Згідно з цією теорією між частинками під час їх наближення виникає розклинювальний тиск відокремлюючого рідкого прошарку внаслідок дії сил протягування та відштовхування.

## ***Стійкість та коагуляція ліофобних золів***

Ліофобні золі, для яких характерні високорозвинена поверхня та слабка взаємодія дисперсної фази та дисперсійного середовища, відрізняються нестійкістю, схильністю до зменшення дисперсності. Питання стійкості колоїдної системи мають велике теоретичне та практичне значення, зокрема для біології, фармації, медицини. **Стійкість** колоїдної системи – це здатність її зберігати постійної у часі структуру, тобто. дисперсність та рівномірний розподіл дисперсної фази.

По Н. П. Пескову розрізняють два види стійкості - кінетичну та агрегативну. **Кінетична**, або **седиментаційна**, стійкість - це здатність протистояти силі тяжкості. Основними умовами цієї стійкості є висока дисперсність та інтенсивний броунівський рух. **Агрегативна** стійкість - це здатність протистояти агрегації частинок. До факторів, що зумовлюють агрегативну стійкість, відносяться: **електростатичний** — електростатичне відштовхування частинок, пов'язане з наявністю на їхній поверхні подвійного електричного шару іонів; **адсорбційно-сольватний** утворення адсорбційно-сольватних шарів, що перешкоджають злипанню частинок; **структурно-механічний** — стабілізація колоїду адсорбційними шарами (плівками) з колоїдних поверхнево-активних або високомолекулярних речовин.

## ***Електролітна коагуляція***

Коагуляцією називають зменшення дисперсності системи в результаті злипання (злиття) частинок дисперсної фази. Коагуляція може відбуватися внаслідок старіння системи, зміни температури, механічного впливу, дії електромагнітного поля та ін. Однак найбільш важливе теоретичне та практичне значення має коагуляція під дією електролітів.

Про коагуляцію золів під впливом електролітів було відомо ще першим дослідникам колоїдних систем (Ф. Сельмі, Т. Грем, М. Фарадей, Г. І. Борщов). Надалі завдяки роботам Г. Шульце, У. Гарді, Г. Фрейндліха, Н. П. Пескова, А. В. Думанського, Б. В. Дерягіна та ін. були встановлені закономірності коагуляції золів електролітами, відомі під назвою правил коагуляції:

1. Коагуляцію викликають будь-які електроліти, але з помітною швидкістю вона починається при досягненні певної концентрації. Мінімальна концентрація

електроліту, при перевищенні якої спостерігається коагуляція, називається «**порогом коагуляції**». Поріг коагуляції у виражають у ммоль/л:

$$\gamma = \frac{c_{эл} \cdot V_{эл}}{V_{золя}} \quad (1)$$

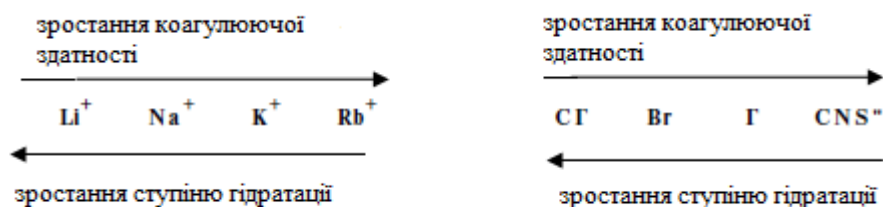
де  $c_{эл}$  – концентрація введеного електроліту;  $V_{эл}$  – об'єм його розчину, що спричинив коагуляцію;  $V_{золя}$  – обсяг золя взятого на дослідження.

Величину, зворотну порогу коагуляції, називають «коагулюючою здатністю». **Коагулююча здатність**  $V_k$  ( $V_k = 1/\gamma$ ) – це об'єм золю, що зкоагулював одним молем електроліту-коагулятора.

Початок коагуляції можна визначити за різними ознаками: щодо зміни фарбування золю, помутніння, випадання осаду і т.д. Однак завжди необхідно вказувати умови, за яких визначено поріг коагуляції.

2. Коагулюючу дію має лише той іон електроліту, заряд якого протилежний заряду колоїдної частки. Коагулююча здатність іона виявляється тим сильніше, що вищий його заряд. Ця залежність називається **правилом Шульце-Гарді**, оскільки вона вперше була встановлена Шульце в 1882 і підтверджена Гарді в 1900, при вивченні коагуляції гідрозолу сульфиду миш'яку. Для цього золя Шульце виявив таке співвідношення коагулюючої здатності одно-, дво- та тризарядних катіонів: 1:20:350. Отже, прямо пропорційної залежності між зарядом іона та його коагулюючою здатністю немає, коагулююча здатність підвищується набагато швидше, ніж заряд.

3. У неорганічних іонів з однаковим зарядом коагулююча дія зростає зі зменшенням гідратації. Наприклад, у ряді одновалентних катіонів і аніонів коагулююча здатність і гідратація змінюються таким чином:



Таким чином, катіони та аніони однакового заряду за своєю коагулюючою дією розташовуються у звичайний ліотропний ряд.

4. У органічних іонів коагулююча дія зростає з підвищенням їхньої адсорбційної здатності.



5. Початку коагуляції відповідає зниження  $\zeta$ -потенціалу до критичної величини ( $\sim 30$  мВ).

6. В осаді, що утворився при коагуляції, завжди присутні іони, що її викликали.

### *Кінетика коагуляції*

Швидкість коагуляції визначається зміною часткової концентрації золю в одиницю часу  $\left( v = -\frac{\partial v}{\partial \tau} \right)$ . На рис. 1 показано залежність швидкості коагуляції від концентрації коагулюючого електроліту. Для кривої характерна наявність трьох ділянок. На ділянці швидкість коагуляції дуже низька (*прихована коагуляція*), золь можна вважати практично стійким. На ділянці аб швидкість коагуляції зростає з підвищенням концентрації електроліту (*повільна коагуляція*). На ділянці бв швидкість коагуляції не залежить від концентрації електроліту (*швидка коагуляція*). Припускають, що в області швидкої коагуляції будь-яке зіткнення часток призводить до їхнього злипання. Число зіткнень в одиницю часу визначається інтенсивністю броунівського руху.

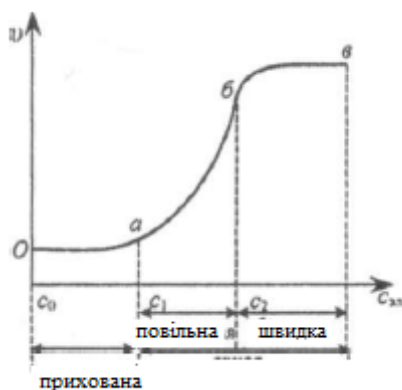


Рис. 1. Схема швидкості коагуляції ліофобного золю

Теорію швидкої коагуляції розробив польський учений М. Смолуховський. Відповідно до цієї теорії, процес швидкої коагуляції йде таким чином, що одинарні частинки при зіткненні утворюють подвійну, потім подвійна частка, зіткнувшись з одинарною, утворює потрійну частинку і т.д. Можливі зіткнення і складніших частинок, але одночасне зіткнення трьох і більше частинок у розрахунок не приймалося у зв'язку з малою ймовірністю такої події.

Смолуховський також вивів рівняння, що зв'язує константу швидкості коагуляції з коефіцієнтом дифузії  $D$  і радіусом області тяжіння  $r$  (критична відстань, на яку повинні наблизитися частинки, щоб сталося злипання)

$$k = 4\pi D r. \quad (2)$$

Теорія Смолуховського була експериментально підтверджена у численних дослідженнях.

### Фізична теорія стійкості і коагуляції

Сучасна фізична теорія стійкості колоїдних систем була розроблена Б. В. Дерягіним та Л. Д. Ландау (1937), Є. Фервеєм та Я. Овербеком (1941). Відповідно до перших літер прізвищ авторів цю теорію називають **теорією ДЛФО**. Відповідно до теорії ДЛФО при зближенні частинок дисперсної фази виникає розклинюючий тиск рідини, що міститься між ними. Цей тиск визначається молекулярними силами тяжіння та електростатичними силами відштовхування.

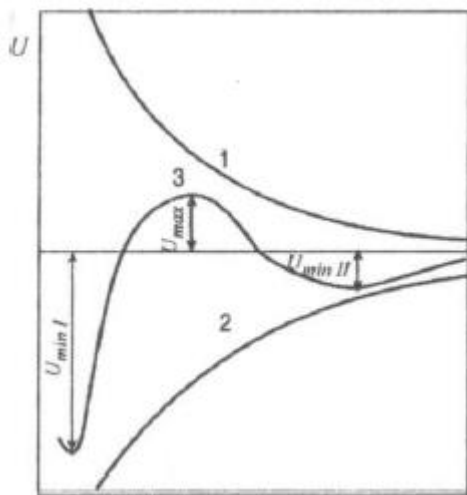


Рис. 2. Потенційні криві взаємодії колоїдних частинок: 1 – енергія відштовхування; 2 – енергія тяжіння; 3 – результуюча крива.

Сили тяжіння - це сили Ван-дер-Ваальса, що складаються з сил орієнтаційної, індукційної та дисперсійної взаємодії. Сили відштовхування виникають при перекриванні дифузійних шарів частинок. Стан системи визначається балансом енергії тяжіння та енергії відштовхування, яка розраховується за рівнянням:

$$U = U_{om} + U_n = B \cdot e^{-kh} - \frac{A}{h^2}, \quad (9)$$

де  $U$  – сумарна енергія взаємодії частинок;  $U_{від}$  – енергія відштовхування;  $U_n$  – енергія тяжіння;  $B$  – множник, що залежить від значень електричних потенціалів

ПЕШ, властивостей середовища, температури;  $e$  – основа натурального логарифму;  $\kappa$  – величина, зворотна товщині дифузного шару;  $h$  – відстань між частинками;  $A$  – постійна молекулярна сила тяжіння (постійна Гамакера).

На рис. 2 ці енергії показані як функції відстані між частинками (енергія відштовхування відкладена нагору, а енергія тяжіння вниз від нуля). Результируюча потенційна крива 3 отримана з перших двох алгебраїчним складенням ординат. На великих відстанях між частинками результируюча крива лежить під віссю абсцис (далекій потенційний мінімум). На середніх відстанях ( $\sim 100$  нм) крива лежить над віссю абсцис, утворюючи енергетичний бар'єр. Отже, на цій відстані переважають сили, електростатичного відштовхування. На близьких відстанях переважають сили тяжіння, ця ділянка кривої знову лежить під віссю абсцис (ближній потенційний мінімум). Якщо енергія, що відповідає потенційному бар'єру, менша за середню кінетичну енергію частинок, то вони можуть подолати електростатичні сили відштовхування, наблизитися на дуже малу відстань, де переважають молекулярні сили тяжіння, і злипнутися (тобто проваляться в ближню потенційну яму). Ця глибока потенційна яма пояснює механічну міцність коагулянту. Частинки на малих відстанях міцно зв'язуються за рахунок ван-дер-ваальсових сил, і агрегати, що утворилися, набувають деяких властивостей твердого тіла.

Якщо енергетичний бар'єр високий, частки не можуть його подолати та утворити агрегати. Зниження енергетичного бар'єру знижує ще і агрегативну стійкість системи. Наприклад, додаючи електроліт, можна зменшити товщину дифузного шару і тим самим зменшити сили відштовхування настільки, що енергетичний бар'єр зникає і частки при зближенні злипаються.

Далекий потенційний мінімум відповідає далекому взаємодії частинок, коли вони не можуть розійтися (їх утримують сили тяжіння) і не можуть наблизитися впритул, тому що цьому заважають сили відштовхування. За таких умов утворюються структуровані системи - гелі.

По теорії ДЛФО розрізняють *концентраційну* коагуляцію, що відбувається в результаті стиснення дифузного шару, і *нейтралізаційну* коагуляцію, коли стійкість втрачається внаслідок зменшення поверхневого потенціалу  $\varphi_0$ .

*Концентраційна* коагуляція спостерігається в золях з сильно зарядженими частинками зі збільшенням концентрації індиферентного електроліту у системі. Єдиною причиною коагуляції у цьому випадку є стиснення дифузного шару. При цьому величина поверхневого потенціалу не змінюється, а величина  $\zeta$ -потенціалу

значно зменшується. Б. В. Дерягін і Л. Д. Ландау вивели формулу для порогу концентраційної коагуляції:

$$\gamma = C \frac{\varepsilon(kT)^5}{A^2 e^6 z^6} = \frac{const}{z^6}, \quad (10)$$

де  $C$  – константа, що залежить від числа зарядів катіону та аніону;  $\varepsilon$  – діелектрична проникність розчину;  $A$  – константа сил тяжіння;  $e$  – заряд електрона;  $z$  – заряд іона-коагулянту.

**Нейтралізаційна** коагуляція спостерігається в золях зі слабозарядженими частинками, що мають низьке значення  $\phi_0$  потенціалу. Таку коагуляцію викликають іони, здатні до специфічної адсорбції на поверхні частинок та заряджені протилежно до них. Адсорбуючись, ці іони знижують поверхневий потенціал, разом із ним знижується і  $A$ -потенціал. Сили відштовхування зменшуються і частинки при зближенні злипаються. Поріг нейтралізаційної коагуляції обернено пропорційний квадрату величини заряду іона-коагулятора (правило Ейлерса — Корфа):

$$\gamma = \frac{const}{z^2}. \quad (11)$$

Розраховані по (10) та (11) співвідношення порогів коагуляції для одно-, двох-, трьох- та чотиризарядних іонів добре узгоджуються з експериментальними даними. Таким чином, були теоретично обґрунтовані емпіричні правила Шульце - Гарді та Ейлерса - Корфа..

### ***Особливі випадки коагуляції. Чередування зон коагуляції***

Це явище спостерігається при додаванні до золю електролітів-коагуляторів з багатозарядними іонами, що несуть заряд, протилежний знаку заряду частки. Для нього характерне існування двох зон стійкості, одна відповідає низьким концентраціям доданого електроліту, інша - більш високим. Пояснити це можна в такий спосіб. При низьких концентраціях кількості доданого електроліту ще недостатньо для коагуляції і золь стійкий. Подальше додавання електроліту відразу призводить до коагуляції золю, а потім, після досягнення певної концентрації, багатозарядний іон перезаряджає поверхню частинки і золь знову набуває стійкості. Нарешті, при великій концентрації доданого електроліту золь остаточно коагулює за механізмом концентраційної коагуляції.

Це явище, зване ще «*неправильними рядами*», може спостерігатися і при додаванні до золю потенційно визначальних іонів протилежного знака, наприклад, при додаванні  $\text{AgNO}_3$  до золю галогеніду срібла з негативно зарядженими частинками.

### *Коагуляція сумішами електролітів. Гетерокоагуляція*

При коагуляції золів сумішами електролітів спостерігаються три ефекти: *адитивність* дії, *антагонізм* та *синергізм* електролітів.

*Адитивність* у тому, кожен електроліт діє незалежно, тобто. відповідно до своєї коагулюючої здатності та концентрації в суміші (рис. 3, крива 1). Якщо поріг коагуляції для одного електроліту дорівнює  $\gamma_1$ , а для іншого —  $\gamma_2$ , то для коагуляції необхідно взяти  $\gamma_1$  молей першого електроліту, або  $\gamma_2$  — другого, или

$$\frac{\gamma_1}{2} + \frac{\gamma_2}{2}.$$

їх суміш в половинних кількостях:

Адитивність характеризується рівнянням:

$$\frac{c_1}{\gamma_1} + \frac{c_2}{\gamma_2} = 1, \tag{12}$$

де  $c_1$  і  $c_2$  - Концентрації електролітів.

При *антагонізмі* електролітів вони як би протидіють один одному, і для коагуляції золя їх необхідно більше ніж за правилом адитивності (мал. 3, крива 2).

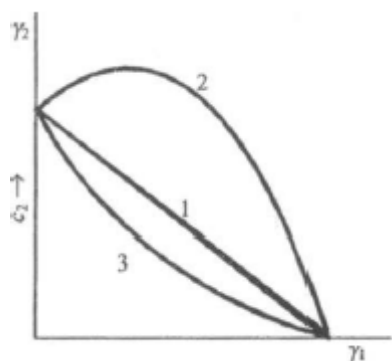


Рис. 3. Схема коагуляції ліофобного золю сумішами електролітів: 1 — адитивність; 2 — антагонізм; 3 — синергізм.

*Синергізмом* називають посилення коагулюючої дії одного електроліту при додаванні другого (рис. 3, крива 3). У цьому випадку для коагуляції їх необхідно додати менше, ніж за правилом адитивності.

Адитивність спостерігається у іонів однакового заряду та близьких за властивостями ( $K^+$  і  $Na^+$ ,  $Cl^-$  і  $Br^-$ ). Прикладом антагонізму може бути коагуляція золя  $AgI$  сумішами  $Al(NO_3)_3$  і  $K_2SO_4$ ,  $Th(NO_3)_4$  і  $Na_2SO_4$ . Синергізм спостерігається, наприклад, при дії суміші  $LiCl$  та  $CaCl_2$  на золь  $HgS$ .

**Взаємна коагуляція** відбувається при змішуванні золів з різними зарядженими частинками. Встановлено, що золі надають максимальний вплив один на одного, якщо сумарний заряд їх частинок дорівнює нулю. Електростатичне тяжіння – не єдина причина взаємної коагуляції. Спостерігається взаємна коагуляція однойменно заряджених золів, яку пояснюють хімічною та адсорбційною взаємодією.

### ***Явища звикання золів. Колоїдний захист і сенсibilізація***

Якщо до золю додавати електроліт невеликими порціями, то коагуляція настає при вищій концентрації електроліту, ніж при його одноразовому внесенні. Це явище називають **звиканням золю**. Причиною звикання золю може бути повільна адсорбція іонів, що вводяться, заряджених однойменно з частинкою, яка призводить до збільшення заряду останньої.

При додаванні до ліофобних зол високомолекулярних речовин стійкість їх значно підвищується. Це називають **колоїдним захистом**.

Механізм захисної дії зводиться до утворення на поверхні частинок адсорбційного шару з високомолекулярної речовини. Захисний шар забезпечує сольватацію частинки, сольватні шари створюють великий тиск, що розклинає, і перешкоджають злипанню частинок. Захисна дія посилюється при освіті в дисперсійному середовищі достатньо міцної об'ємної структури.

Захисну дію кількісно характеризують **захисним числом**, рівним числу міліграмів високомолекулярної речовини, що захищає 10 мл золя від коагуляції при додаванні до нього 1 мл 10% розчину  $NaCl$ .

Захисне число називають «**золотим**», «**срібним**», «**рубіновим**», «**залізним**» тощо. в залежності від того, який золь приймають за стандарт. Але ні «золоте», ні «рубінове», ні будь-яке інше число не може бути однозначною характеристикою доданого ВМВ, тому що його захисна дія на ту чи іншу золь дуже специфічна і залежить від цілого ряду факторів: дисперсності золю, рН системи, молярної маси ВМВ та ін.

Найбільшу захисну дію надають білки (желатин, казеїнат натрію, альбумін), менш вона виражена у крохмалю, декстрині, сапонінів.

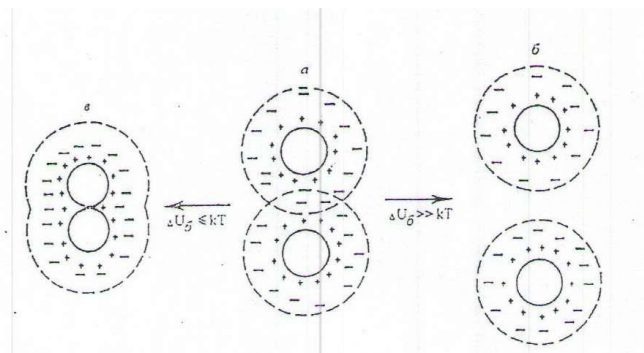
Велике значення має колоїдний захист для біології та фармації. Білки крові захищають гідрофобні речовини, що містяться в ній, від коагуляції. При ослабленні захисної дії білків крові холестерин відкладається на стінках судин, утворюються камені у нирках, печінці тощо. Колоїдний захист використовують при виготовленні лікарських засобів.

Прикладом може бути протаргол і коларгол – колоїдні препарати срібла, захищені білками.

Якщо кількість високомолекулярної речовини, доданої до золю, дуже мала, то можливе не підвищення, а зниження стійкості. Це явище отримало назву **сенсibilізації**.

**Сенсibilізацію** можна пояснити нейтралізацією поверхневого заряду частки протилежно зарядженим макроіоном або одночасною адсорбцією макроіону на декількох частинках, при цьому молекула білка як місток пов'язує їх. Містковим механізмом пояснюють агрегацію еритроцитів крові.

Схема взаємодії колоїдних часток: а) перекривання дифузійних шарів; б) агрегативно стійка система; в) коагуляція.



Якщо частинки золю мають високий електричний потенціал і достатньо товстий дифузійний шар, то при перекриванні подвійних електричних шарів двох частинок енергія електростатичного відштовхування превалює над енергією міжмолекулярного протягування. Виникає енергетичний бар'єр, який перешкоджає злипанню частинок. Отже, система є агрегативно стійкою (рис. 2,б). Стиснення дифузійного шару, наприклад, при додаванні електролітів, призводить до того, що відстань  $h$  (рис. 2,а) між твердими частинками буде дуже мала. На цій відстані енергія протягування значна і превалює над енергією відштовхування. За

таких умов енергетичний бар'єр дуже малий, і система агрегативно нестійка, тому золь коагулює (рис.2, в).

Таким чином, з розглянутих можливих взаємодії частинок випливає, що дисперсна система агрегативно стійка тільки при високому енергетичному бар'єрі сил відштовхування. Тому всі ті фактори, які зменшують величину енергетичного бар'єра  $\Delta U_e$ , знижують агрегативну стійкість системи.

#### **Питання для самоконтролю:**

1. Фактори стійкості дисперсних систем.
2. Кінетична стійкість колоїдних систем.
3. Агрегативна стійкість колоїдних систем.
4. Коагуляція та фактори, що її викликають. Поріг коагуляції. Правило Шульце - Гарді.
5. Теорія стійкості та коагуляції ДЛФО. Кінетика стійкості.
6. Колоїдний захист. Значення її для фармації.
7. Стабілізація та руйнування дисперсних систем.

#### **Список використаних джерел:**

1. Фізична та колоїдна хімія : базовий підручник для студ.вищ.фарм.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. – 432с. – (Національний підручник).
2. Фізична та колоїдна хімія:підручник/Брускова Д.-М.Я., Кущевська Н.Ф., Малишев В.В. – К.:Університет «Україна», 2020. – 530 с.
3. Фізична та колоїдна хімія / С.О. Самойленко, Н.О. Отрошко, О.Ф. Аксьонова, О.В. Добровольська – Х.:Світ книг, 2018. – 340 с.
4. Колоїдна хімія:теорії і задачі:Навч. посібник. – Львів: «Магнолія 2006», 2019. –292 с.
5. Фізична хімія:теорія і задачі:Навч. посібник. 3-тє вид. перер. і допов. –Київ: Каравела, 2020. –415 с.
6. Волошинець В.А. Фізична хімія:Навчальний посібник / В.А. Волошинець, О.В. Решетняк. –Львів: Вид.Львівської політехніки, 2016. – 172 с.



7. Мchedлов-Петросян М.О. колоїдна хімія: Підручник. 2-ге вид., випр. і доп./ Мchedлов-Петросян М.О., Глазкова О.М., Лебідь В.І., Лебідь О.В., за ред. проф. М.О. Мchedлова-Петросяна. – Х:ХНУ ім. В. Каразіна, 2012. –500 с.
8. Скоробагатий Я.П. Фізична і колоїдна хімія та фізико-хімічні методи дослідження: Навчальний посібник / Я.П. Скоробагатий, В.Ф. Федорко. – Львів, Компакт-ЛВ, 2005. – 248с.
9. Воловик Л.С. Фізична хімія: Підручник. К.: Фірма «Інкос», Центр навчальної літератури, 2007. – 196.
10. Кононський В.І. Фізична та колоїдна хімія. – К.:Каравела, 2017. – 310 с.
11. Яцимирський В.К. Фізична хімія. – К.:Перун, 2010. – 512 с.
12. Яцков М.В., Буденкова Н.М., Міхіна О.І. Фізична та колоїдна хімія. Рівне:НУВГПМ, 2016. – 164 с.
13. Волошинець В.А. Фізична та колоїдна хімія. Фізико-хімія дисперсних систем та полімерів: навч. посіб./В.А. Волошинець. – 3-тє вид. перероб. і допов. – Львів: Видавництво «Львівська політехніка», 2017. –200 с.

## Лекція № 10

### **Тема: Основні поняття про ВМР. Утворення та властивості розчинів**

**Актуальність теми:** При розробці технології багатьох лікарських форм використовуються полімери. Так, у фармацевтичному виробництві ВМР застосовуються як захисні покриття твердих лікарських форм, що виконують численні функції, наприклад, такі, як усунення неприємного смаку, дезодорація, запобігання дії вологи, кисню повітря, регулювання тривалості дії ліків.

**Мета:** висвітлення загальних понять, характеристики властивостей високомолекулярних сполук різних груп та перспектив застосування полімерів у технології виготовлення різних лікарських форм, вміння використовувати ВМР для розробки та виготовлення фармацевтичних систем з необхідними фізико-хімічними і терапевтичними властивостями.

**Основні поняття:** *високомолекулярна речовина, природні та штучні полімери, ступінь набухання, висолювання, синерезис, коацервація, тиксотропія.*

**План і організаційна структура лекції:**

## План:

- 1) Загальна характеристика розчинів високомолекулярних сполук
- 2) Структура біополімерів
- 3) Розчини ВМР. Методи отримання. Набрякання.
- 4) Осадження ВМС із розчинів. Денатурація. Висалювання.
- 5) Властивості гелів та студнів.

## Зміст лекційного матеріалу (текст лекції)

### *Загальна характеристика розчинів високомолекулярних сполук*

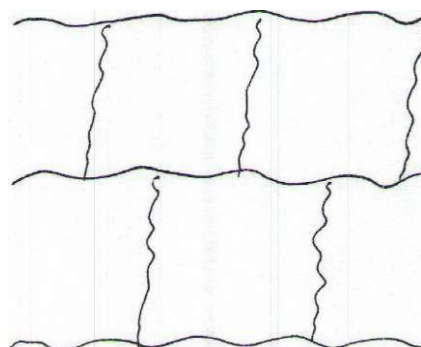
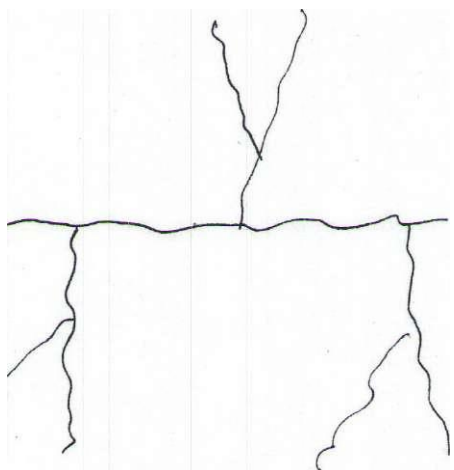
До ВМС відносять розчини з молекулярною масою від декількох тисяч до декількох мільйонів. Молекули сполук з такою масою складаються із сотен і навіть тисяч окремих атомів, зв'язані один з одним валентними хімічними зв'язками (енергія зв'язки декілька сотен кДж/моль). Кожна молекула - це гігантське утворення, добуте, в результаті реакції полімеризації або поліконденсації невеликих молекул (мономерів). Таке утворення носить назву макромолекули. ВМС поділяють на;

а) *синтетичні ВМС* (смоли і пластмаси)

б) *природні* (білки, полісахариди і інші).

Велика молекулярна маса обумовлює великі розміри молекул

ВМС. Так, довжина молекули каучуку і целюлози досягає  $4 \cdot 10^7$  при поперечному розміру од 3 до  $7,5 \cdot 10^{-10}$  м. Молекули ВМС мають частіше лінійну будову з відгалуженням. В декількох випадках відгалуження зв'язують між собою ряд молекул, утворюючи сітчасту або тримірну структуру: міжмолекулярні сили з енергією порядку одиниць або десятків кДж/моль.



Розміри молекул лежать в області колоїдної ступені дисперсності. Тому розчини ВМС раніше відносили до колоїдних систем, називаючи їх ліофільними колоїдами. Ряд властивостей розчинів ВМС аналогічні властивостям золів. Це:

- а) своєрідний тепловий рух, аналогічний броунівському
- б) малі швидкості дифузії.
- в) макромолекули не проходять через тваринні і рослинні мембрани, тобто не діалізують.
- г) мале значення осмотичного тиску.
- д) більш повільне проходження різних фізичних та хімічних процесів.
- є) підвищене прагнення до утворення різних молекулярних комплексів.
- ж) здатність коагулювати і пептизуватись під впливом зовнішніх факторів.

Але розчини мають свої специфічні властивості.

1) Завдяки великій молекулярній маси ВМС не летючі і не здатні до перегонки. Молекули ВМС під дією різних факторів порівняно легко розщеплюються, що приводить до зміни властивостей полімеру.

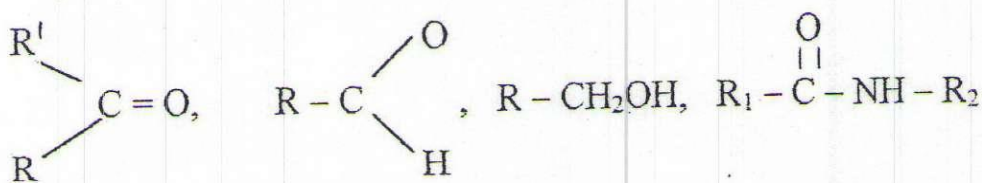
2) Вони набухають і через стадію набухання (тобто збільшення в об'ємі за рахунок поглинання розчинника) дають дійсні розчини. Останнє дозволило в теперішній час віднести ліофільні колоїди до істинних розчинів.

3) Розчини ВМС мають високу в'язкість і здатні легко желатинуватися.

4) Зворотність відбиваючих в них процесах із зміною  $t$ ,  $P$ ,  $i$  концентрації.

Легкість розчинення ВМС і стійкість їх розчинів зв'язана з наявністю в їхній структурі більшої кількості так званих ліофільних груп, тобто груп, що мають спорідненість до розчинника. Гідрофільність обумовлена наявністю гідрофільних груп. Ними можуть бути дісоційовані (іоногенні) угруповання:

$R - COOH$ ,  $R - NH_3OH$ ,  $R - COONa$ ,  $R - NH_3Cl$  або недисоційовані полярні угруповання.



Полярні угруповання притягують полярні молекули води, останні утворюють навколо молекули ВМС цілісну (або майже цілісну) водяну оболонку. Було знайдено, що одна група  $-OH$  утримує 3 молекули,  $-COOH$  - 4 молекули  $H_2O$ ,  $O=CK$ - 2 молекули  $H_2O$ ,  $NH_2$  - 3.

Гідрофільність таких природних сполук, як білки, полісахариди, фосфатиди обумовлена головним чином пептидними, ефірними



і іншими зв'язками, а також карбоксильними групами  $\text{COOH}$ , карбонільними  $-\text{C}=\text{O}$ , спиртовими  $-\text{OH}$ , і амінними групами. Для гідратації білка найбільш значення мають пептидні зв'язки, за рахунок яких утримується  $2/3$  всієї гідратаційної води. Із всіх ВМС для життєдіяльності організмів найбільше значення мають білки. Не дарма Ф. Енгельс говорив, що "життя - це спосіб існування білків".

Білки - чудовий "будівельний матеріал". Вони складаються в середньому з 50% сухої ваги.

Всі ферменти - біокатализатори, які обумовлюють процеси обміну, а також ферменти є білками.

Велика частина гормонів - це або білки, або поліпептиди, або продукти білкового обміну.

Антитіла - захисні тіла теж є білками.

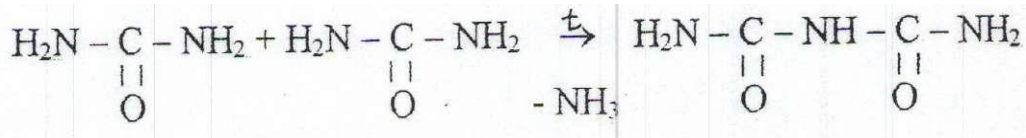
За рахунок білків забезпечується 10-15% енергії.

Виходячи з цього, можна стверджувати, що подальший розвиток і успіх багатьох галузей медицини в значному ступені залежить від прогресу в розкритті проблем білку.

### ***Структура біополімерів***

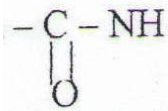
Розрізняють прості та складні білки. Прості білки - це продукт поліконденсації амінокислот з молекулярною масою більше 5000, несучий деяку біологічну функцію. Складні білки складаються з складного білку і небілкового компоненту (вуглеводів, ліпідів, деяких органічних структур). За останні 100 років вчені приклали багато зусиль, встановлюючи природу білків. В розробці цієї проблеми досягнені значні успіхи. Нові повідомлення про будову білкових молекул дають неоціниму поміч при розробці такої важливої проблеми медицини, як серцево-судинні захворювання та рак.

В 1888 році А. Я. Данилевський висловив гіпотезу, що в основі будови молекули білку лежить біуретова структура, тобто така ж структура, яка утворюється при взаємодії двох молекул сечовини.

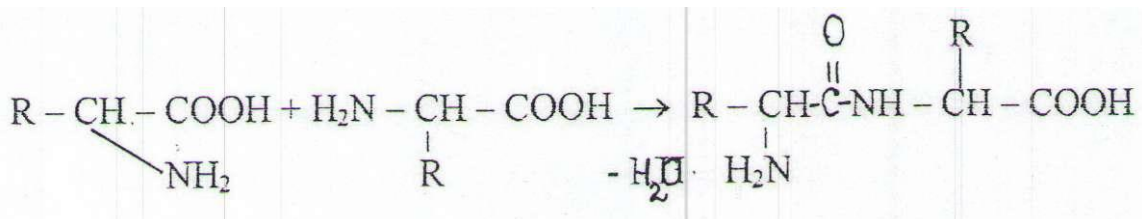


Фактично гіпотеза А. Я. Данилевського була першою теорією будови білкової молекули. В період з 1900 по 1910 рр. Німецькому хіміку Емілю Фішеру вдалося добути данні, які доказують, що амінокислоти в білках з'єднуються в довгі ланцюги, які називаються поліпептидними ланцюгами.

Виникаючі між окремими амінокислотами зв'язки типу



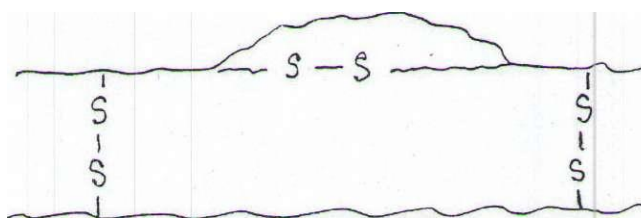
носить назву пептидного зв'язку:



В білках з'єднується велика кількість амінокислотних залишків, отже, до складу білка входить багато пептидних зв'язків. Порядок чергування амінокислотних залишків в поліпептидних ланцюгах, визначаючий біологічну функцію білка і його специфічність, називається первинною структурою білкової молекули. Наприклад, сировотковий альбумін - це ланцюг з більш ніж 500 амінокислотних залишків і виконує в організмі двояку роль: витримка осмотичного тиску в сировотці і транспорт з кров'ю біологічно активних важливих молекул, особливо лікарських речовин. В 1953 році Сенджер (Sanger) в Кембриджі вперше визначив послідовність амінокислотних залишків в інсуліні: найпростіші білці з молекулярною масою 5700. Виявилось, що пептидний зв'язок не є єдиним типом зв'язку для первинної структури. Так в інсуліні є два дисульфідних (S-S) зв'язки, що викликають викривлення ланцюга.

Значення первинної структури ще недостатнє для повного розуміння будови білка. В дійсності молекула не лежить в однієї площині.

Полінг та Корі показали, що в ряду білків таких, як, наприклад, міозин, актоміозин м'язів, фібриноген крові і інші декілька поліпептидних ланцюгів звернуті спіраллю, утворюючи джгути. Крок спіралі  $5,4 \cdot 10^{-10}$  м, на кожному вітці



21 залишок  
амінокисло

ти

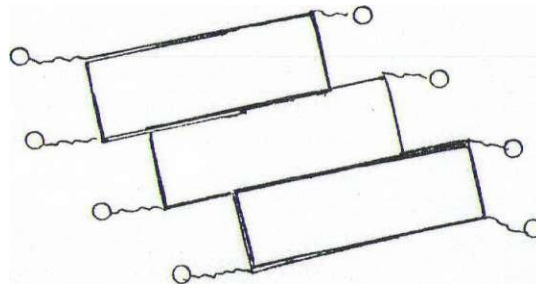
30 залишків

розміщується 3,6 залишки амінокислот. Це так звані  $\alpha$ - структури (або  $\alpha$ - спіралі). Окремі ланцюги в  $\alpha$ - спіралі з'єднуються між собою дісульфідними та водневими зв'язками між  $>C=O$  і  $-NH$  групами поліпептидних зв'язків. Водневі зв'язки - відносно слабкіші зв'язки (енергія зв'язку 5-20 кДж/моль), але з зв'язки ці легко виникають і розриваються без споживання значної кількості енергії. Ці зв'язки виконують дві важливі біологічні функції:

а) слабкі зв'язки дозволяють утворювати комплекс двох молекул. Умовою комплексування служить наявність структурної компліментарності.

б) завдяки своїй багатій численності вони забезпечують стійкість макромолекул.

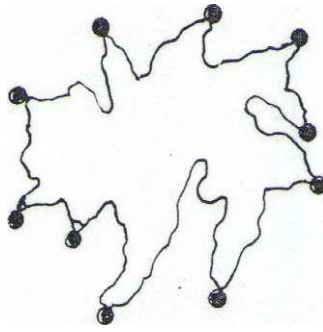
В деяких білках поліпептидні ланцюги розташовуються паралельно один одному ( $\beta$ - кератин волосся шерсті) в вигляді стрічок, які можуть мати складчастість:



Такі білки відносять до  $\beta$ -типу. В результаті спіралізації або укладки ланцюгів в паралельні ланцюзи в молекули білка набуває трьохмірності, утворюючи вторинну структуру. Комплекси  $\alpha$ - спіралей і  $\beta$ - структур, їх певне "пакування" в просторі визначають третинну структуру міоглобін кашалота (Кендрю), білку скелетних м'язів, що забезпечують роботу м'язів в відсутності кисню.

Цей білок складається з 153 залишків амінокислот та 1 залізовмісного гема молекулярною масою 1700, та четвертинну структуру гемоглобіну людини. Цей складний білок вміщує 4 поліпептидних ланцюги ( $2\alpha$  і  $2\beta$ ), 140 залишків, 146 залишків амінокислот. До кожного із ланцюгів приєднується залізовмісний гем. Тобто четвертинна структура представляє собою сукупність третинних структур (або, як їх називають, субодиниць).

Було показано, що в цілому для сукупності всіх амінокислот спостерігається закономірна локалізація вуглеводних груп (вуглеводневих радикалів) у внутрішній області макромолекули. Це означає, що гідрофобні зв'язки мають істотне, значення в забезпеченні стійкості третинної структури. Гідрофільні групи розміщуються на поверхні молекули.



В утворенні третинної структури приймають участь і інші слабкі зв'язки: водневі, електростатичні і інші. Четвертинна структура обумовлена комбінацією третинних структур, утримуючих один одного слабкими зв'язками.

Розрізняють агенти, діючі на слабкі зв'язки, можуть визвати дисоціацію білка на субодиниці (наприклад, сечовина, кислі та соляні розчини, детергенти). Дисоціація може, бути і оборотної - після видалення агенту четвертинна структура (вирівнюється) встановлюється.

Розрізняють *середньочисленну* та *середньомасову молекулярні* маси ВМР.

*Середньочисленну* молекулярну масу розраховують за формулою:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i}{\sum_{i=1}^n N_i},$$

де  $N_j$  – число молекул, що мають молекулярну масу  $M_j$  ( $N_j$  – фракція з молекулярною масою  $M_j$ ).

Середньочисленну молекулярну масу ВМР знаходять за допомогою таких методів, які дозволяють визначати число молекул у досліджуваному розчині. До них відносяться осмометричний, криоскопічний та ебуліоскопічний методи..

*Середньомасову* молекулярну масу ВМР обчислюють за формулою:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^n N_i M_i}.$$

Середньомасову молекулярну масу ВМВ визначають за допомогою методів, що дозволяють встановлювати середній розмір молекул у розчині. До них належить методи дифузії, світлорозсіювання, ультрацентрифугування, седиментації.

Якщо  $n=\omega$ , то ВМР монодисперсно. Для полідисперсного ВМР  $\overline{M}_w > \overline{M}_n$ . Чим сильніше відрізняються молекулярні маси фракції ВМВ, тим більше значення  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ . Співвідношення  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  має назву *коефіцієнт полідисперсності*. Значні розбіжності між  $\overline{M}_w$  і  $\overline{M}_n$  свідчать про розгалужену будову молекул.

Найбільш поширеними методами визначення молекулярної маси ВМВ є осмометричний та віскозиметричний. При цьому у віскозиметричному методі одержання так званої середньовіскозиметричної молекулярної маси, яка не більше ніж на 20% відхиляється від середньомасової маси.

### ***Розчини ВМР. Методи отримання***

Розчини ВМР знаходять широке застосування в медицині та фармації. Так, у медичній практиці їх використовують як плазмозамінники, кровозамінники (розчини полівінілового спирту, полівінілпіролідів). У фармації їх застосовують для пролонгованої дії лікарських речовин. Для ширшого використання розчинів ВМР у медицині та фармації необхідно знати закономірності взаємодії ВМР із низькомолекулярними рідинами.

Через велику молекулярну масу молекули ВМР у розчинах нагадують частинки дисперсної фази, тому властивості розчинів ВМР подібні до властивостей дисперсних систем (мала швидкість дифузії макромолекул, здатність до діалізу та ультрафільтрації). У зв'язку з цим розчини полімерів досить довго помилково вважали дисперсними системами.

Вперше припущення про молекулярну форму стану полімерів у розчинах висловив Г. Штаудингер (1881-1965), а пізніше В. А. Каргін (1907-1969) зі співробітниками довели термодинамічну стійкість розчинів полімерів, яка є основною відмінністю їх від дисперсних систем. Насправді розчини ВМР є істинними, оскільки вони гомогенні, рівноважні, оборотні, їх властивості не змінюються у часі. Але слід відмінити, що рівновага у цих системах настає дуже повільно. Щоб отримати рівноважний розчин, який не змінює своєї будови та властивостей, необхідно витримати його за даної температури тривалий час - кілька діб, а іноді навіть кілька місяців.

Однак полімери розчиняються не під час розчинників, тому вони можуть утворювати дисперсні системи. Найбільш відомими дисперсними системами полімерів є латекси, що є емульсією типу м/в. Вони утворюються мимовільно у присутності емульгаторів.



**Набрякання.** Механізм розчинення полімерів відрізняється від механізму розчинення низькомолекулярних речовин. При розчиненні останніх частинки їх дифундують обсяг розчинника. У випадку розчинення полімерів відбувається дифузія молекул розчинника обсяг полімеру. У початковий період молекули розчинника проникають "порожнечі" між макроцепями полімеру. У цьому відбувається зменшення загального обсягу системи. Це називається *контракцією* (V). Контракція супроводжується виділенням теплоти сольватації і здебільшого підкоряється емпіричному рівнянню:

$$V = at(b + m), \quad (1)$$

де  $m$  – маса рідини, поглинання 1 г полімеру;  $a$ ,  $b$  – постійні величини.

Далі міжмолекулярні зв'язки у полімері слабшають і молекули розчинника все більше проникають углиб полімеру. Обсяг його збільшується, а загальний обсяг системи залишається незмінним. Односторонній процес проникнення молекул розчинника у фазу полімеру називається *набряканням*.

Залежно від будови макроланцюгу та характеру взаємодії макромолекул між собою та молекулами розчинника розрізняють *обмежене* та *необмежене* набрякання.

*Необмежене* набрякання – це набухання, що мимоволі переходить у розчинення, при цьому утворюється однофазна гомогенна система.

**Обмеженим** Набрякання називається процес взаємодії полімеру з низькомолекулярною рідиною, обмежений стадією набухання. Мимовільного розчинення полімеру немає, т. е. ланцюга полімеру повністю відокремлюються друг від друга. При цьому утворюються дві співіснуючі фази. Одна фаза є розчином низькомолекулярної рідини у полімері, а інша – чистою низькомолекулярною рідиною. Ці фази розділені видимою поверхнею розділу та перебувають у рівновазі.

Слід розрізнити обмежене набухання полімерів лінійної та сітчастої будови. Для лінійних полімерів в залежності від умов (температура, концентрація) набухання може бути обмеженим та необмеженим. Прикладом є набухання желатину у воді. Між макромолекулами желатину існують міцні водневі зв'язки, які не руйнуються в процесі набухання за кімнатної температури, і желатин набрякає обмежено. Лише при  $t \geq 50$  °C желатин набухає необмежено з утворенням гомогенного розчину.

Якщо полімері є просторова сітка, утворена хімічними зв'язками, то ланцюги макромолекул ні за яких температур неможливо знайти розділені. Отже, просторові полімери принципово нерозчинні, проте вони можуть набухати, утворюючи колодні або гелі.

Процес набухання кількісно характеризується *ступенем* та *швидкістю набрякання*.

*Ступінь набрякання* ( $\alpha$ ) виражається кількістю рідини, поглиненою одиницею маси чи обсягу полімеру, може бути визначена ваговим чи об'ємним методом. Ваговий метод полягає у зважуванні зразка до та після набухання. Ступінь набухання розраховується за формулою:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (2)$$

де  $m_0$  – маса вихідного полімеру;  $m$  – маса набряклого полімеру.

Об'ємний метод визначення ступеня набухання заснований на вимірюванні об'єму полімеру до і після набухання:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0}, \quad (3)$$

де  $V_0$  – обсяг вихідного полімеру;  $V$  – обсяг набряклого полімеру.

Величину ступеня набухання можна визначити лише у обмежено набухають полімерів, так як при необмеженому набуханні зразок полімеру починає розчинятися і маса зменшується. Ступінь набухання змінюється у часі. Залежність  $\alpha=f(t)$  виражається кривою, що характеризує кінетику набухання. На рис.1 представлені кінетичні

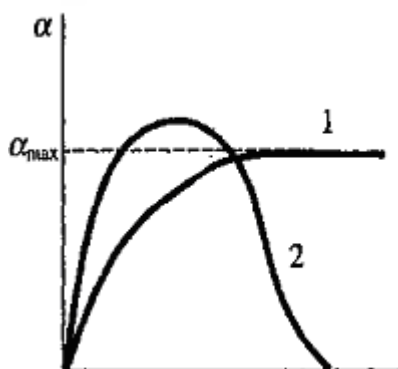


Рис. 1. Кінетичні криві набрякання. Криві для обмеженого (крива 1) та необмеженого набухання (крива 2).

При обмеженому набряканні  $\alpha$  досягає граничного (максимального) значення  $\alpha_{max}$  при необмеженому - крива проходить через максимум, після якого  $\alpha$  падає до нуля в результаті поступового розчинення полімеру.

Швидкість набрякання полімеру визначається швидкістю дифузії розчинника у нього, тому вона характеризується тими самими закономірностями, як і хімічна реакція 1-го порядку. Отже, константу швидкості набухання полімеру можна розрахувати за рівнянням:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a_{max}}{a_{max} - a_t}, \quad (4)$$

де  $a_{max}$  – гранична чи максимальна ступінь набухання,  $a_t$  – ступінь набухання у час  $t$ .

При набряканні полімеру за умов збереження постійного обсягу виникає тиск набухання, механізм виникнення якого подібний до механізму виникнення осмотичного тиску. Тиск набухання можна розраховувати за емпіричним рівнянням Позняка:

$$\pi = k \cdot c^n, \quad (5)$$

де  $k$  і  $n$  – константи, що залежать від природи полімеру та розчинника;  $c$  – кількість сухої речовини в одиниці об'єму студню, що набряк.

На здатність полімерів утворювати гомогенні системи з низькомолекулярними речовинами впливають різні фактори. Одним з таких факторів є природа полімеру та розчинника. Набухання та розчинення аморфних лінійних полімерів залежить від ступеня полярності полімеру та розчинника. Якщо ланки ланцюгів і молекули розчинника близькі по полярності, має місце набухання і розчинення полімеру. Якщо ланки ланцюгів полімеру та молекул значно відрізняються полярністю, то набухання та розчинення не відбувається.

Іншим чинником, що впливає розчинність полімерів, є гнучкість ланцюга полімеру. Полімери з гнучкими ланцюгами, зазвичай, необмежено набухають, тобто. розчиняються. Велику гнучкість мають ланцюги неполярних полімерів, які необмежено розчиняються у будь-якій неполярній рідині.

Зі збільшення молекулярної маси полімеру в полімергомологічному ряду здатність до розчинення в тому самому розчиннику знижується. Кристалічні полімери розчиняються значно гірше, ніж аморфні. Це пояснюється наявністю сильної міжмолекулярної взаємодії. Тому при кімнатній температурі кристалічні полімери, як правило, не розчиняються навіть у рідинах, подібних до полярності.

Особливу роль розчиненні полімерів грає термодинаміки процесу. Відповідно до другого закону термодинаміки розчинення відбувається мимоволі лише при втраті енергії Гіббса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0.$$

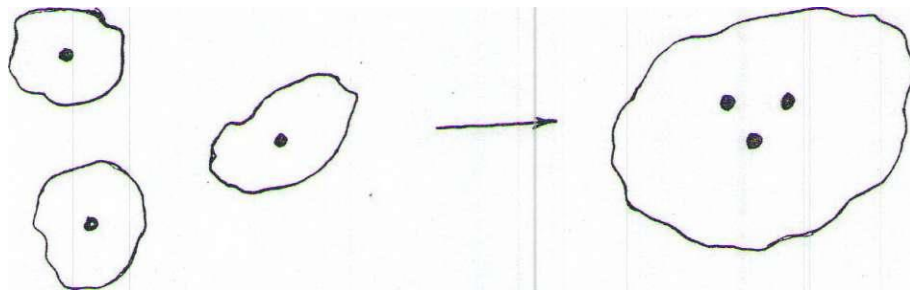
Розчинення полімерів, що знаходяться у високоеластичному стані, характеризується дуже невеликими як позитивними, так і негативними значеннями  $\Delta H$  та різким збільшенням ентропії. ( $\Delta S > 0$ ).

Отже,  $\Delta G < 0$ . Тому полімери, що знаходяться в еластичному стані, мимоволі і в більшості випадків необмежено поєднуються з рідинами, які відповідають їм популярності. Розчинення полімерів сприяє гнучкості ланцюга, оскільки ланки ланцюга можуть незалежно один від одного обмінюватися місцями з молекулами розчинника, що призводить до великих позитивних значень ентропії розчинення.

Склоподібні полімери розчиняються в рідинах, близьких до них за полярністю, з виділенням теплоти ( $\Delta H < 0$ ). Проникнення низькомолекулярної рідини у фазу полімеру супроводжується зменшенням ентропії ( $\Delta S < 0$ ). При  $|T \cdot \Delta S| < |\Delta H|$  відбувається розчинення. При  $|T \cdot \Delta S| > |\Delta H|$  спостерігається обмежене набухання.

### ***Осадження ВМС із розчинів. Денатурація. Висалювання***

Розчини ВМС кінетично та седиментаційно стійки. Тобто самовільно не осаджуються. При центрифугуванні вони осаджують швидкостями, пропорційними їх молекулярній масі, ультрацентрифугування дає можливість розділяти багато білкові суміші. В розчинах ВМС може мати місце коацервація: злиття гідратних оболонок часток, без з'єднання значних часток.



Стійкість білкових розчинів забезпечується наявністю заряду на їх молекулі і більшою гідратною оболонкою. Зняття заряду і зникнення гідратної оболонки

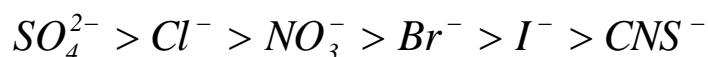
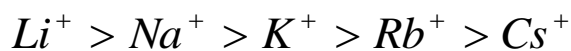
призводить до різкого зниження стійкості. Дегідратувати частку можна двома шляхами:

1) **змінити структури макромолекули** так, щоб гідрофільні угруповання, раніше звернені зовні в макроглобули, виявились зверненими в середину частки. Тоді зв'язана ними вода вивільниться, і макроглобули залишаться без гідратної оболонки. Таке перегруповання призводить не лише до втрати гідрофільності, а й до зміни ряду інших властивостей. Відбувається так звана денатурація білка, в основному вивільнена розривом деяких зв'язків в молекулі білку. Незначне порушення призводить або обумовлює оборотну денатурацію - при знятті впливу призводить до відновлення нативних властивостей білка, більш сильніша і довша взаємодія призводить до необоротних змін (наприклад, дія температури, УФ, У-звука, іонізуючої радіації). Спостерігається так звана необоротна денатурація (напр., при кип'ятінні яєчного білка).

2) **Зняття гідратної оболонки без втрати гідрофільності (висалювання).**

Гідратна оболонка може бути знята додаванням водовіднімаючих речовин, тобто з яскраво виявленою полярністю молекул (спирт, ацетон), а також активно гідратуючих іонів, багатьох сильних електролітів ( $NaCl$ ,  $NH_4Cl$ ,  $Na_2SO_3$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  та ін). Деякі з них мають і денатуруючі дії. Застосовуючи солі різних концентрацій, можна висалювати окремі фракції білків, напр., альбуміни (м.м. 60000) висалюються насиченим розчином  $(NH_4)_2SO_4$ , а глобуліни (м.м. більш 150000) - 50% розчином  $(NH_4)_2SO_4$ .

Білки, осаджені  $(NH_4)_2SO_4$ , майже не підлягають денатурації. До дії електролітів на розчини ВМС не допустимо правило Шульце і Гарді. Висолююча дія електролітів залежить не так від заряду іона, як від його здібності до гідратації. Гофмейстер встановив наступну послідовність висолуючої дії аніонів та катіонів:



Іони, розташовані лівіше хлору, допомагають відщепленню води, а правіше - навпаки. Адсорбуючись на частці ВМС приносять з собою додаткову воду і заряд, тим самими збільшуючи їх стійкість.

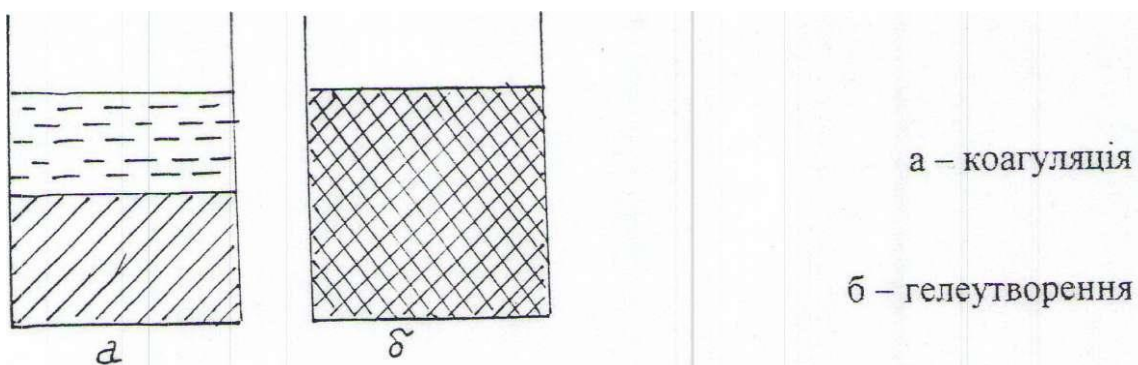
### **Властивості гелів та студеней**

Розчини ВМС та золі гідрофобних колоїдів при певних умовах можуть втрачати текучість, перетворюючись в гелі. Гелями (або студнями), називаються

системи, які загубили текучість за рахунок утворення внутрішніх структур. Гелі можуть бути звичайного та штучного походження, органічні та неорганічні. Звичайні - це цитоплазма клітин, шкіра, кристалик ока. Штучні гелі і студні можна приготувати із агар-агару, желатини, резини. Гелі кремнієвої кислоти утворюють природні мінерали - опал, агати. Живі організми представляють собою гелі різного ступеня обводнення (медуза - до 10% води). Геле- і студнеутворення є однією із цікавіших властивостей систем з рідкою дисперсійною середою. Отримують гелі двома шляхами:

- а) желатинуванням розчинів ВМС
- б) набряканням сухих гелів.

Отримані ними можуть бути крихкими, або еластичними. Процес гелеутворення залежить від природи та концентрації речовини і супроводжується збільшенням в'язкості і зменшенням броунівського руху. Процес супроводжується об'єднанням частинок в більш крупніші агрегати з утворенням скелету гелю - внутрішньої структури. Перехід від золю до гелю нагадує процес коагуляції, так як і в першому, так і в другому випадках необхідно знизити заряд частинки (що досягається додаванням електроліту), зниження температури і т. д. (тобто впливу будь-якого чинника). Але характер об'єднання в цих 2 випадках рівний: при коагуляції відбувається розділ золю на 2 фази (рідку та тверду), а при застудненні відбувається об'єднання частинок з утворенням комірчастої структури, заповненої більшою кількістю рідини. Розділ на дві фази не відбувається. Розчинник разом з дисперсною фазою утворюють одне тіло.



Більшість гелів під впливом механічних подій можуть розрівнюватись і переходити знову в золь, а потім в стані спокою знову застуднівати. Цей процес носить назву тиксотропії: (*tixor* -встрях. грецьк., *тreno* - зміна).

Тиксотропійні зміни можуть бути повторені багато разів і відбуваються ізотермічно. Цей процес можна спостерігати у желатину, агар-агару. Еластичні гелі характеризуються вибірковістю поглинання розчинника, тобто для них спостерігається процес набухання. В цьому випадку невеликі молекули розчинника заповнюють простір між молекулами, розширюючи ланки ланцюга і послабляючи міжклітинні зв'язки. Процес набухання йде в дві стадії:

I) сольватація макромолекул, що супроводжується виділенням теплоти сольватації. Ця стадія супроводжується зменшенням об'єму полімеру і розчинника. Розчинник, сольват оболонки, здержується міцно і зміцнює свої фізичні властивості (більша міцність, зменшення діелектричної проникності і тиску насиченого пару). Якщо розчинником була вода, та на першій стадії при гідратації утворюється зв'язана вода.

II) На другій стадії різко збільшується об'єм полімеру, теплота сольватації не виділяється. Низькомолекулярна рідина проходить в пустоти між макромолекулами. Гелі, для яких набухання супроводжується повним розчиненням, називають безмежно набрякаючими.

Процес желатинування супроводжується переходом розчину ВМС в студень. Швидкість цього процесу залежить від концентрації і природи речовини, температури, часу, форми частинок, присутності електроліту, рН-середовища і т. д.

- 1) збільшення температури - сповільнення.
- 2) природа речовини (золі благородних металів взагалі не застуднюються).
- 3) збільшення концентрації - більше сутічок.
- 4) час для застуднення - час дозрівання.
- 5) форма частинки - паличковидна та стрічковидна ( $V_2O_5$  - стрічок, можна приготувати гель з 99,9% води).

б) добавлення електроліту (дзета-потенціал) знижується, при чому головним шляхом впливають аніони і тим сильніше, чим вища здатність до гідратації.

З часом або самовільно гелі змінюють свої властивості - йде процес старіння. При старінні гель видавлює на поверхні рідини перед собою золь, а сам ущільнюється, утворюючи утильний гель. Цей процес одержав назву *синерезису*.

При цьому процесі структурна сітка стягується і вижимає частину розчинника.

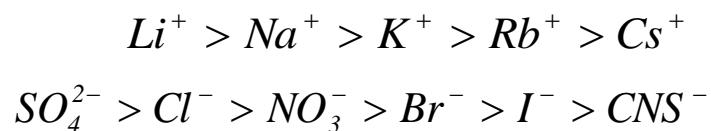


Явище синерезису має місце при дійсних процесах старіння організму. При ущільненні -клітинних мембран, відповідно, порушується їх проникність, втрачають еластичність кишки, набувають жорсткості тканини.

Розчини ВМВ, якщо вони перебувають у термодинамічній рівновазі, є агрегативно стійкими. При введенні в них великої кількості електролітів спостерігається виділення ВМР з розчину, тобто розшарування його. Це явище отримало назву **висолення**. Явище висолення принципово відрізняється від явища коагуляції золів електролітами. Коагуляція золів відбувається за введення порівняно невеликих кількостей електроліту і є незворотним процесом. Висолення - це оборотний процес: після видалення з осаду електроліту ВМВ знову можна розчинити з утворенням істинного розчину.

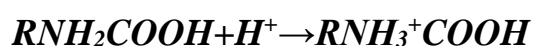
Різним і механізм цих явищ. Коагуляція золів відбувається в результаті стиснення подвійного електричного заряду на колоїдній поверхні частинки. Виділення ВМР з його розчину за допомогою електроліту пояснюється зменшенням розчинності ВМВ в розчині електроліту.

По висолюючій дії катіони та аніони розташовуються в ліотропні ряди, що відповідають ступеню їх гідратації:

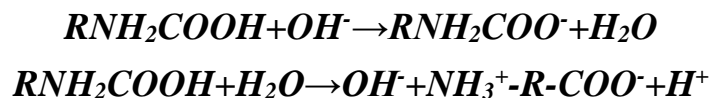


Чим більше іон здатний зв'язувати розчинник, тим більшою дією, що висолює, він володіє. Висолення лежить в основі одного з методів фракціонування ВМР.

При певному значенні рН, яке називають **ізоелектричною точкою (ІЕТ)**, число іонізованих основних груп білка дорівнює числу іонізованих кислотних груп. Дисоціацію білка при  $pH < IET$ ,  $pH > IET$  та в  $IET$  можна зобразити рівняннями:







У зарядженому стані ланцюга білків мають витягнуту форму, а ІЕТ макромолекули згортаються в клубок. Внаслідок цього в ІЕТ зменшується осмотичний тиск, гірше відбувається набухання, падає до нуля електрична рухливість, зменшується в'язкість розчинів білка (мал.4).

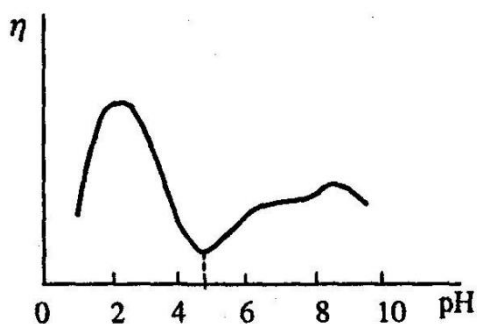


Рис. 4. Залежність в'язкості розчину желатини від рН середовища

Зміна зазначених властивостей розчинів білка в залежності від рН середовища покладено в основу методів визначення ізоелектричної точки білка.

### ***Коацервація***

У концентрованих розчинах ВМВ макромолекули можуть взаємодіяти друг з одним, утворюючи звані асоціати. Зі збільшенням концентрації розчинів або зі зниженням температури розмір та тривалість існування асоціатів збільшуються. Асоціати стають настільки великими та міцними, що їх можна розглядати як нову фазу. Виділення цієї фази як дрібних крапель призводить до розшарування системи, сам процес виділення називається ***коацервацією***, а двофазна система – ***коацерватом***.

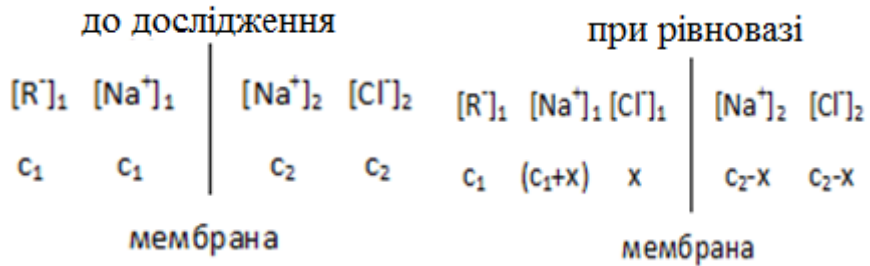
Явище коацервації використовується у фармації при мікрокапсулюванні з метою захисту лікарських речовин від впливу навколишнього середовища..

## **МЕМБРАНА РІВНОВАГА ДОННАНА**

***Мембраною рівновагою Доннана*** називають рівновагу, що встановлюється у системі розчинів, розділених мембраною, непроникною хоча б одного виду присутніх у системі іонів.

Поправки на мембранну рівновагу слід вводити при зміні осмотичного тиску розчинів поліелектролітів, в яких містяться сторонні низькомолекулярні електроліти, що важко видаляються.

Уявімо клітину, що у розчині електроліту  $\text{-NaCl}$ . Усередині клітини міститься сіль білка  $\text{-RNa}$ , де R-високомолекулярний аніон, що не дифундує через мембрану. При контакті з розчином всередину її переходить кілька відсутніх там іонів  $\text{Cl}^-$ , позначене через "x". За іонами  $\text{Cl}^-$  перейде таку ж кількість іонів  $\text{Na}^+$ . Розподіл іонів у клітині та в розчині до початку досвіду та при досягненні рівноваги буде наступне



де  $c_1$  та  $c_2$  – концентрації солі білка та розчину  $\text{NaCl}$  відповідно. У стані рівноваги твори концентрації дифундують іонів з обох боків мембрани повинні бути однаковими:

$$[\text{Na}^+]_1 \cdot [\text{Cl}^-]_1 = [\text{Na}^+]_2 \cdot [\text{Cl}^-]_2$$

або  $(c_1+x)x = (c_2-x)(c_2-x)$ .

Вирішуючи рівняння, знаходимо  $x$ :

$$x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2} \quad (\text{Рівняння Доннана})$$

Для отримання достовірних результатів треба визначити концентрацію електролітів, що містяться в системі, і потім ввести в розрахунки відповідну поправку або вимірювати осмотичний тиск у присутності надлишку низькомолекулярного електроліту. У цьому випадку знайдений осмотичний тиск відповідає осмотичного тиску лише високомолекулярних іонів. Внаслідок нерівномірного розподілу електролітів між клітиною та зовнішньою рідиною виникає різниця потенціалів, яку називають **мембранним біопотенціалом**. Рівновага Доннана доповнює уявлення про процеси осмосу. Так, у гіпертонічних розчинах відбувається не тільки втрата клітиною води, а й перехід деякої кількості солі всередину її..

## СТУДНІ

Розчини ВМР за певних умов втрачають свою плинність, тобто. перетворюються на **студні**.

Студні і процес застуднення має велике значення в медицині, біології, так як організми тварин і рослин в основному складаються з колодязів. Студні знаходять

широке застосування у фармації для створення перспективних лікарських форм. Властивості їх можна регулювати зміною концентрації інгредієнтів або за допомогою речовин, що зшивають макромолекули. Лікарські форми у вигляді холодців можна приготувати м'якими, щільними, навіть хрящуватими.

Причиною застуднівання розчинів ВМР є зв'язки між макромолекулами, в результаті чого в системі є просторова сітка. Якщо зв'язки між макромолекулами не дуже міцні, то механічна дія (перемішування, струшування) може зруйнувати структуру і студні перейдуть у рідину. При усуненні цієї дії розчини ВМР знову мимоволі застудніють.

Підвищення температури перешкоджає застудніванню (зменшується кількість та тривалість контактів макромолекул) та навпаки. Застудніванню розчинів завжди сприяє підвищення концентрації, оскільки підвищується частота зіткнень між макромолекулами.

На здатність до застуднення водних розчинів поліамфолітів (наприклад, білків) впливає рН розчину. Застуднівання краще протікає у ізоелектричному стані.

З властивостей холодців можна відзначити такі:

**1. Тиксотропія.** Багато студнів під впливом механічного впливу (перемішування, струшування) здатні розріджуватися, переходять у розчини, а потім після припинення впливу знову застуднівати.

Руйнування студня та утворення його знову називається тиксотропією. Як правило, тиксотропні перетворення можуть бути повторені з одним і тим же холодцем необмежену кількість разів. Таким чином, тиксотропію можна розглядати як оборотний ізотермічний процес студень ↔ розчин. Тиксотропія є доказом того, що структуроутворення в таких системах відбувається за рахунок сил Ван-дер-Вальса.

**2. Синьорезис.** Свіжоприготовлені студні ВМР при стоянні часто зазнають змін: обсяг їх зменшується, відбувається агрегація частинок, на поверхні студнів з'являються краплі рідини, розмір і кількість яких поступово збільшуються. В результаті утворюються дві макрофази - рідка і студнеподібна, що зберігає форму судини. Цей процес називається синьорезисом. Рідка фаза, що виділяється при синьорезисі, не є чистим розчинником, а є розчином ВМР меншої концентрації.

Причиною синьорезису є те, що при утворенні холодець система ще не досягла стану рівноваги і в ній продовжуються процеси утворення нових зв'язків між макромолекулами..

Синерезис поширений у технологічних процесах виробництва промислових і особливо продовольчих товарів (наприклад, отримання сиру). Синерезис має місце у живих клітинах, чим пояснюється жорсткість та жилистість м'яса старих тварин.

Патологічні пухлини в організмі розглядають як прояв синерезису. У фармації при виготовленні лікарських форм з використанням концентрованих розчинів ВМВ необхідно враховувати можливість синерезису.

**3. Дифузія.** Дифузія низькомолекулярних речовин у розведених студнях (95-99% води) відбувається з такою ж швидкістю, як і у воді, і підпорядковується закону Фіка.

Для більшості концентрованих студнів на дифузію впливає ряд факторів, таких, як структура та концентрація студня, ступінь дисперсності та природа частинок дифузної речовини.

Залежність швидкості дифузії від концентрації драглі пов'язана з тим, що при зростанні концентрації збільшується щільність структурної сітки, зменшуються розміри осередків, заповнених розчинником, отже, утруднюється проходження через студень дифузних частинок.

Що ступінь дисперсності дифундують частинок, то легше вони проходять через колодці. Вплив природи дифузної речовини на швидкість дифузії пов'язаний з можливістю адсорбційних процесів та хімічних реакцій у студнях.

### **Питання для самоконтролю:**

1. Методи одержання ВМС.
2. Полідисперсність ВМС. Середня молекулярна маса ВМС та методи її визначення.
3. Розчинення та набряк полімерів. Механізми набряку.
4. В'язкість розчинів ВМС. Рівняння Штаудінгера.
5. Агрегативна стійкість розчинів полімерів. Коацервація. Денатурація. Висолювання.
6. Поліелектроліти. Ізoeлектрична точка білка.
7. Гелі та драглі. Тіксотропія

### **Список використаних джерел:**

1. Фізична та колоїдна хімія : базовий підручник для студ.вищ.фарм.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. – 432с. – (Національний підручник).

2. Фізична та колоїдна хімія:підручник/Брускова Д.-М.Я., Кущевська Н.Ф., Малишев В.В. – К.:Університет «Україна», 2020. – 530 с.

3. Фізична та колоїдна хімія / С.О. Самойленко, Н.О. Отрошко, О.Ф. Аксьонова, О.В. Добровольська – Х.:Світ книг, 2018. – 340 с.

4. Колоїдна хімія:теорії і задачі:Навч. посібник. – Львів: «Магнолія 2006», 2019. –292 с.

5. Фізична хімія:теорія і задачі:Навч. посібник. 3-те вид. перер. і допов. –Київ: Каравела, 2020. –415 с.

6. Волошинець В.А. Фізична хімія:Навчальний посібник / В.А. Волошинець, О.В. Решетняк. –Львів: Вид.Львівської політехніки, 2016. – 172 с.

7. Мчедлов-Петросян М.О. колоїдна хімія: Підручник. 2-ге вид., випр. і доп./ Мчедлов-Петросян М.О., Глазкова О.М., Лебідь В.І., Лебідь О.В., за ред. проф. М.О. Мчедлова-Петросяна. – Х:ХНУ ім. В. Каразіна, 2012. –500 с.

8. Скоробагатий Я.П. Фізична і колоїдна хімія та фізико-хімічні методи дослідження: Навчальний посібник / Я.П. Скоробагатий, В.Ф. Федорко. – Львів, Компакт-ЛВ, 2005. – 248с.

9. Воловик Л.С. Фізична хімія: Підручник. К.: Фірма «Інкос», Центр навчальної літератури, 2007. – 196.

10. Кононський В.І. Фізична та колоїдна хімія. – К.:Каравела, 2017. – 310 с.

11. Яцимирський В.К. Фізична хімія. – К.:Перун, 2010. – 512 с.

12. Яцков М.В., Буденкова Н.М., Міхіна О.І. Фізична та колоїдна хімія. Рівне:НУВГПМ, 2016. – 164 с.

13. Волошинець В.А. Фізична та колоїдна хімія. Фізико-хімія дисперсних систем та полімерів: навч. посіб./В.А. Волошинець. – 3-те вид. перероб. і допов. – Львів: Видавництво «Львівська політехніка», 2017. –200 с.