

Розділ: Фізичні та фізико-хімічні основи хіміко-біологічних процесів і фармацевтичної технології

Адсорбція поверхнево-активних речовин рідиною

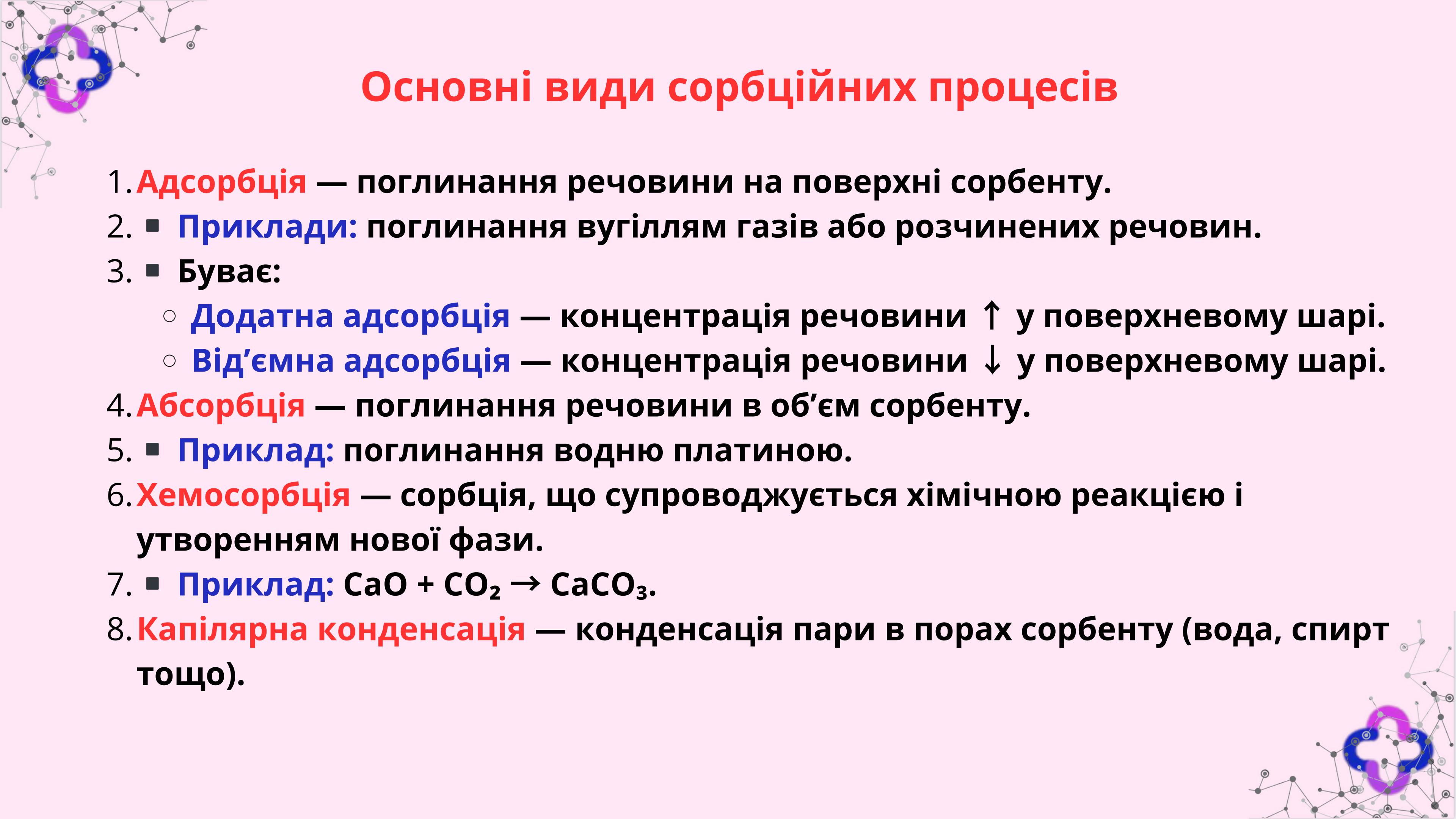


Поняття сорбції

Сорбція — це зміна концентрації одного або кількох компонентів у гетерогенній системі.

Сорбент — речовина, що поглинає (тверда, рідка або газоподібна).

Сорбат (адсорбтив) — речовина, яка поглинається.



Основні види сорбційних процесів

1. **Адсорбція** — поглинання речовини на поверхні сорбенту.
2. ■ **Приклади:** поглинання вугіллям газів або розчинених речовин.
3. ■ **Буває:**
 - **Додатна адсорбція** — концентрація речовини \uparrow у поверхневому шарі.
 - **Від'ємна адсорбція** — концентрація речовини \downarrow у поверхневому шарі.
4. **Абсорбція** — поглинання речовини в об'єм сорбенту.
5. ■ **Приклад:** поглинання водню платиною.
6. **Хемосорбція** — сорбція, що супроводжується хімічною реакцією і утворенням нової фази.
7. ■ **Приклад:** $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$.
8. **Капілярна конденсація** — конденсація пари в порах сорбенту (вода, спирт тощо).

Фізико-хімічна суть адсорбції

- **Адсорбція — самочинний процес ($\Delta G < 0$, $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$).**
- Вона **екзотермічна**, супроводжується виділенням теплоти — теплота адсорбції.
- Внаслідок адсорбції енергія системи **зменшується**.

Кількісна характеристика адсорбції

1. **Абсолютна адсорбція (A)** — кількість речовини в адсорбційному шарі на одиницю площини або маси сорбенту (моль/м² або моль/кг).
2. **Адсорбція за Гіббсом (Г)** — надлишок речовини у поверхневому шарі порівняно з об'ємом фази.
3. ■ Для розбавлених систем: $A \approx \Gamma$.



Рівняння Гіббса

Зв'язок між адсорбцією та поверхневим натягом:

або для розбавлених розчинів:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln a}$$

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$$

σ — поверхневий натяг,

a — активність (приблизно = концентрації),

R — газова стала,

T — температура.





Поверхнева активність

- Показує здатність речовини **знижувати поверхневий натяг**:

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

- Якщо $\sigma \downarrow$ при $\uparrow c \rightarrow$ речовина **поверхнево-активна (ПАР)**.
- Якщо $\sigma \uparrow$ при $\uparrow c \rightarrow$ речовина **поверхнево-інактивна**.

Значення адсорбції

- Важлива в біологічних, фармацевтических і медичних процесах.
- Використовується у фільтрації, очищенні, виготовленні лікарських препаратів (мазей, таблеток, порошків).

Поверхнево-активні речовини (ПАР)

- Це речовини з дифільною будовою молекули:
 - Гідрофобна (неполярна) частина — вуглеводневий радикал.
 - Гідрофільна (полярна) частина — групи $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_2\text{OH}$ тощо.
- Приклади: жирні кислоти, спирти, мила, кетони.
- Чим довший вуглеводневий ланцюг \rightarrow тим більша поверхнева активність.

Поверхнево-інактивні речовини

- Неорганічні електроліти (кислоти, основи, солі).
- Добре розчинні у воді, сильно гідратуються.
- Трохи збільшують поверхневий натяг при високих концентраціях.

Залежності та рівняння

Ізотерма поверхневого натягу:

$\sigma = f(c)$ — показує, як змінюється поверхневий натяг з концентрацією.

Рівняння Шишковського:

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

де a , b — сталі, c — концентрація.

Використовується для розрахунків поверхневого натягу ПАР.

Перехід до рівняння Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{Kc}{1 + Kc}$$

— показує насиження поверхні при зростанні концентрації.

Рівняння Гіббса:

Використовується для визначення адсорбції через похідну поверхневого натягу:

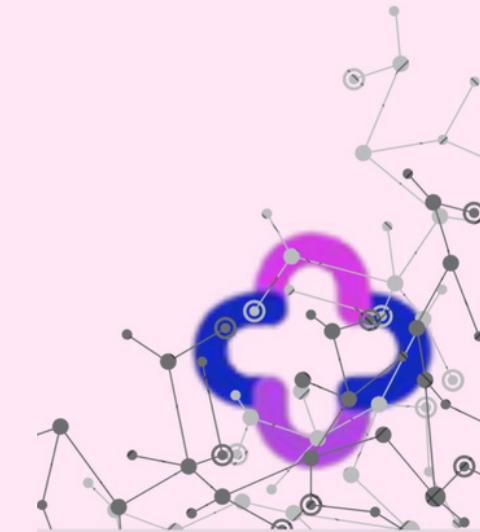
$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\sigma}{d \ln c} \right)$$

Правило Дюкло-Траубе

Подовження вуглеводневого ланцюга ПАР на одну групу CH_2
→ **поверхнева активність збільшується у 3-3,5 рази.**

Адсорбційний шар (плівка)

- Складається з **одного ряду орієнтованих молекул** (мономолекулярний шар).
- Гідрофільна частина – до води, гідрофобна – у бік повітря.
- При насиченні утворюється **щільний моношар**.

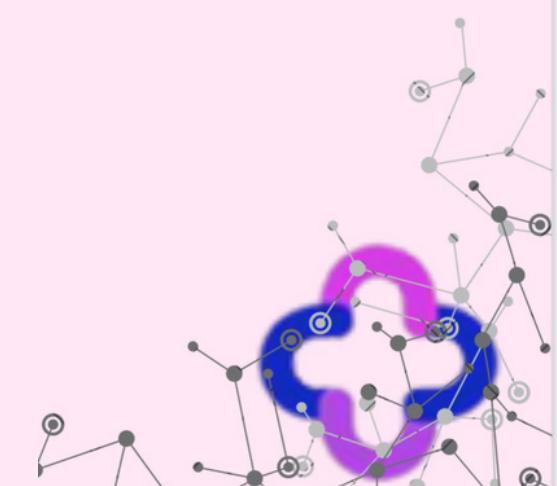


Колоїдні поверхнево-активні речовини (ПАР)

Колоїдні ПАР — це поверхнево-активні речовини, які здатні утворювати міцелярні системи.

Їхні властивості зумовлені дифільністю молекул — наявністю:

- гідрофобної (неполярної) частини — “хвіст” (вуглеводневий радикал);
- гідрофільної (полярної) частини — “головка”.



- **Міцела** — агрегат із багатьох молекул ПАР, утворений внаслідок їх асоціації.
- **У водних розчинах:**
 - **всередині** (ядро) — неполярні радикали;
 - **зовні** — полярні групи, звернені до води.
- **У неполярних середовищах:**
 - формуються зворотні міцели — полярні групи всередині, неполярні — зовні.

 **Міцелярні розчини** — термодинамічно стійкі, рівноважні, оборотні системи.



Класифікація колоїдних поверхнево-активних речовин (ПАР)

• Іоногенні ПАР

- **Аніоноактивні** — заряджені **негативно**.
- ◆ **Приклади:**
 - Лужні солі жирних кислот (мила) – RCOOMe
 - Алкілсульфати – RSO_3Me
 - Алкіл- і арилсульфонати – RSO_3Me
 - ◆ Катиони: Na^+ , K^+ , NH_4^+
- **Катіоноактивні** — заряджені **позитивно**.
- ◆ **Приклади:**
 - Солі амінів і четвертинних амонійних сполук
 - Алкілпіридинові солі
 - ◆ Формули: $[\text{RNH}_3]\text{Cl}$, $[\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{N}]\text{Cl}$
- **Амфотерні** (амфолітні) — можуть бути **аніоно- або катіоноактивними** залежно від рН.
- ◆ **Приклади:** алкіламінокислоти (RNH_2COOH), сульфобетаїни.

• Неіоногенні ПАР

- Не дисоціюють на іони.
- Отримують при взаємодії оксиду етилену зі спиртами, фенолами, жирними кислотами тощо.
- Загальна формула: $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}$
- Гідрофільність зростає з довжиною оксиетиленового ланцюга.
- Застосування: оксиетильовані похідні естерів жирних кислот і сорбітану — як емульгатори у фармації.



СОЛЮБІЛІЗАЦІЯ

Солюбілізація (колоїдне розчинення) – це самодовільний процес розчинення у міцелярних системах речовин, які не розчиняються у даному розчиннику (зазвичай у воді).



СУТЬ ПРОЦЕСУ

- Відбувається всередині міцел колоїдних поверхнево-активних речовин (ПАР).
- Речовина, що розчиняється, називається солюбілізат.
- Солюбілізат проникає у міцелу, утворюючи прозорий, термодинамічно стійкий колоїдний розчин.



МЕХАНІЗМИ СОЛЮБІЛІЗАЦІЇ

1. **Пряма солюбілізація** — неполярні речовини (вуглеводні) розчиняються у ядрі міцели.
2. **Солюбілізація полярних речовин** — молекули розташовуються так, що неполярна частина всередині міцели, а полярна — назовні, до водної фази.
3. **Солюбілізація у пластинчастих міцелях** — речовина проникає між вуглеводневими ланцюгами молекул ПАР, розширюючи шари міцели.



Фактори, що впливають на солюбілізацію

- Зменшується із збільшенням довжини вуглеводневого ланцюга солюбілізата.
- Здатність ПАР до солюбілізації зростає зі збільшенням числа атомів карбону в їх молекулах.
- Іоногенні ПАР мають вищу солюбілізуючу здатність, ніж неіоногенні.
- Біологічно активні ПАР (натрій холат, дезоксихолат) мають особливо високу активність — вони розчиняють жири в організмі.



Значення у фармації

Солюбілізацію застосовують для:

- отримання водорозчинних форм лікарських речовин, що у воді не розчиняються;
- покращення біодоступності препаратів;
- створення стійких розчинів, емульсій, мазей, кремів.

Приклади:

- Йодофори — розчини йоду у ПАР;
- Стероїди — розчиняють для парентерального або зовнішнього застосування;
- Вітаміни А, Е — солюбілізують естерами сахарози;
- Барбітурати, аспірин — у оксиетильованих естерах сорбітану (твін, плюронік).



Яке рівняння може бути використане для розрахунку поверхневого натягу водного розчину пропіонової кислоти?

- A. *Шишковського
- В. Фрейндліха
- С. Гібса
- D. Гельмгольця-Смолуховського
- Е. Релея

Емпіричне рівняння Шишковського
$$\sigma = \sigma_0 - a \cdot \ln(1 + bc)$$
, де σ_0 і σ -
поверхневий натяг розчинника і розчину, c - концентрація розчину
ПАР, a і b - емпіричні сталі,
застосовують для обчислення поверхневого натягу жирних кислот (або інших ПАР) з невеликим числом атомів вуглецю (до С8)

Поверхнева активність - це один з факторів біодоступності лікарських препаратів. У скільки разів зросте поверхнева активність при подовженні вуглеводневого радикалу ПАР на групу CH2?

- A. *3,2**
- B. 1,5**
- C. 6,4**
- D. 2,8**
- E. 0,5**

Згідно з правилом Дюкло-Траубе: у будь-якому гомологічному ряду (при малих концентраціях) подовження вуглеводного ланцюга на групу CH2 приводить до збільшення поверхневої активності в 3,0 - 3,5 рази.

Процес, при якому відбувається хімічна взаємодія між адсорбатом і адсорбентом, називається:

- A. *Хемосорбція
- В. Сольватація
- С. Абсорбція
- Д. Десорбція
- Е. Седиментація

Процес, при якому між адсорбентом і адсорбатом виникає хімічний зв'язок і вони втрачають індивідуальність, називається хімічною адсорбцією (хемосорбція)