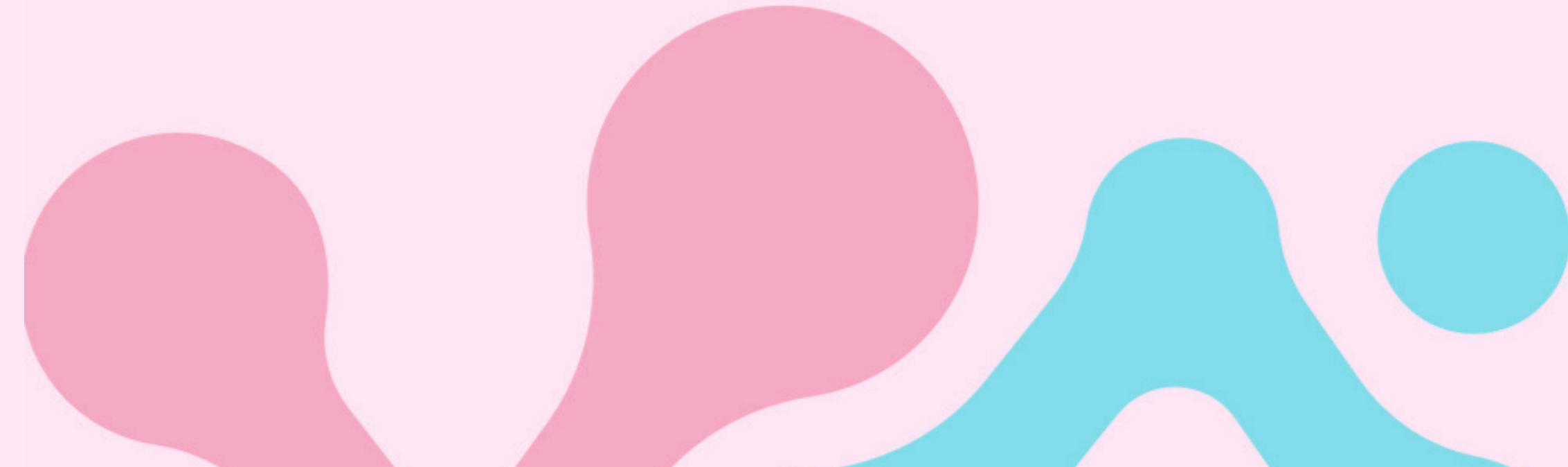


Розділ: Фізичні та фізико-хімічні основи хіміко-біологічних процесів і фармацевтичної технології

Поверхневий натяг розчинів





ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА

Визначення:

Поверхневі явища — це процеси, що відбуваються на межі розділу фаз.

- **Приклади:** поверхневий натяг, адсорбція, змочування, адгезія.

Причина виникнення:

Зумовлені силами міжмолекулярної взаємодії, які діють нерівномірно на межі фаз.

→ Молекули на поверхні мають інші властивості, ніж у середині фази.

- **Приклад:**

Якщо тіло подрібнити (збільшити площину поверхні), роль міжмолекулярних сил зростає → ними не можна нехтувати.



Значення:

- Речовини з великою поверхнею поширені в природі й техніці.
- Важливі у біології, медицині, фармації — впливають на обмін речовин, фармакокінетику, фармакодинаміку.

Практичне застосування:

- Забезпечують стабільність лікарських форм (золі, емульсії, мазі, сусpenзії).
- Визначають біодоступність → терапевтичний ефект.
- Використовуються у біофармації — науці, що вивчає зв'язок між властивостями речовини та її біоефектом.

Приклади:

- Карболен (активоване вугілля) — адсорбує токсини при отруєннях.
- Адсорбція використовується у фармпромисловості для очищення води та субстанцій.



Поверхнева енергія і поверхневий натяг

- **Причина виникнення:** на межі рідина-газ молекули відчувають некомпенсовані міжмолекулярні сили, спрямовані всередину рідини.
- Поверхневий шар діє як пружна плівка, що прагне зменшити площину поверхні.
- **Поверхневий натяг (σ)** — сила, що діє вздовж поверхні на одиницю довжини.
 - $[\sigma] = \text{Н/м (або Дж/м}^2\text{)}$
 - $\sigma = \Delta G / \Delta S$ — робота утворення одиниці поверхні.
- Залежить від:
 - Температури: $\uparrow T \rightarrow \downarrow \sigma$
 - Полярності молекул: \uparrow полярність $\rightarrow \uparrow \sigma$
 - Водневих зв'язків: \uparrow зв'язки $\rightarrow \uparrow \sigma$
- Приклади (298 K):
 - Вода — $71,9 \cdot 10^{-3}$ Н/м
 - Етанол — $22,1 \cdot 10^{-3}$ Н/м
 - Ефір — $17,0 \cdot 10^{-3}$ Н/м
 - Бензол — $28,2 \cdot 10^{-3}$ Н/м
- **Важливе:**
 - Поверхневий натяг зменшується до нуля при критичній температурі (Ткр) — межа між рідиною і газом зникає.
 - Завдяки високому σ вода не випаровується миттєво \rightarrow життя можливе на Землі.

Поверхневий натяг розчинів. Поверхнево-активні речовини. Рівняння Шишковського

1. Поверхневий натяг розчинів

- У розчинах склад поверхневого шару відрізняється від складу об'єму.
- На поверхневий натяг впливають:
 - природа розчинника;
 - природа та концентрація розчиненої речовини.

2. Класифікація речовин за впливом на поверхневий натяг

1. Поверхнево-активні речовини (ПАР)

- Зменшують поверхневий натяг.
- Накопичуються на поверхні розділу фаз (вода-повітря).
- Приклади: жирні кислоти, мила, спирти, аміни, сульфокислоти.
- Особливість: дифільність — у молекулі є:
 - гідрофільна (полярна) група ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$);
 - гідрофобний (неполярний) радикал.
- Добре діють як емульгатори, солюбілізатори, піноутворювачі.



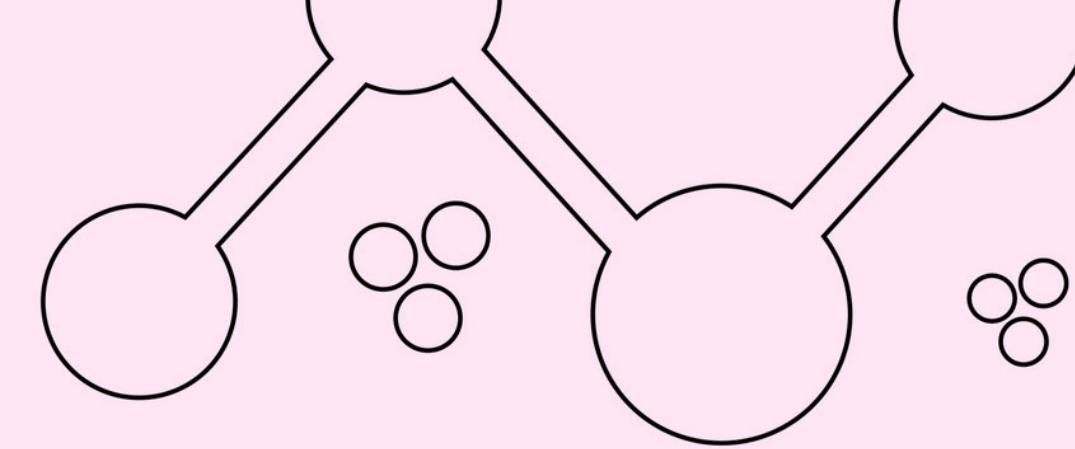
2. Поверхнево-неактивні речовини (ПНАР)

- Підвищують поверхневий натяг.
- Добре розчиняються у воді.
- Не мають дифільної будови.
- Приклади: кислоти, луги, солі (неорганічні електроліти)

3. Індинерентні речовини

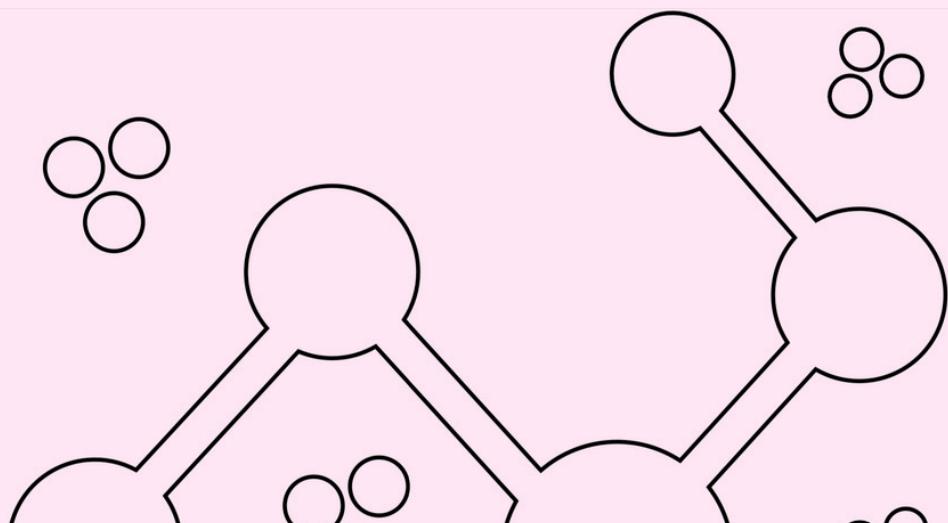
- Майже не змінюють поверхневий натяг.
- Рівномірно розподіляються між поверхнею і об'ємом.
- Приклади: сахароза, інші вуглеводи.





3. Залежність поверхневого натягу від концентрації ПАР

- На початку: поверхневий натяг швидко зменшується з ростом концентрації.
- Потім зниження сповільнюється і досягає граничного значення.
- Ця залежність — ізотерма поверхневого натягу.



4. Рівняння Шишковського

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

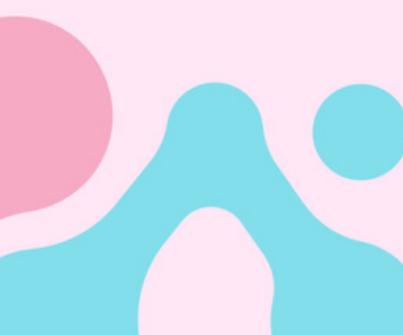
де:

- σ_0 — поверхневий натяг чистого розчинника,
- σ — поверхневий натяг розчину,
- a — константа гомологічного ряду ($\sim 0,2$ при 20°C),
- b — капілярна стала (залежить від природи речовини),
- c — концентрація ПАР.

5. Фармацевтичне значення ПАР



- **Використовуються у лікарських формах:**
 - як емульгатори, солюбілізатори, піноутворювачі;
 - у твердих формах — підвищують швидкість розчинення і всмоктування.
- **Приклади застосування:**
 - Натрію лаурилсульфат — покращує резорбцію аспірину, хініну.
 - Солі жовчних кислот — збільшують швидкість всмоктування.
 - Натрію діоктилсульфосукцинат — посилює всмоктування тіобарбіталу.
- **Застереження:** надлишок ПАР може порушувати гідрофільно-іпофільний баланс або знижувати біодоступність ліків.



Поняття поверхневої активності

- У 1924 р. П.О. Ребіндер ввів поняття поверхневої активності (g) — це здатність речовини змінювати поверхневий натяг розчинника.
- Визначається як похідна поверхневого натягу за концентрацією, взята зі знаком «-»:

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

Фізичний зміст

- Чим **сильніше** зменшується **поверхневий натяг** при збільшенні концентрації речовини, тим **вища** її **поверхнева активність**.
- **Позитивне** значення g — характерне для ПАР (зменшують σ).
- **Негативне** g — для ПНАР (збільшують σ).

Методи визначення поверхневої активності

1) Метод дотичних

- Будують ізотерму поверхневого натягу ($\sigma = f(c)$).
- У вибраній точці проводять дотичну;
- Тангенс кута нахилу дотичної до осі концентрацій дорівнює похідній:

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

(чим більший нахил — тим більша поверхнева активність).

2) Метод відрізків

- Використовують кінцеві різниці замість похідної:

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

- Менш точний, але простіший у практиці.



Правило Дюкло-Траубе

- Встановлює закономірність зміни поверхневої активності в гомологічних рядах ПАР (жирні кислоти, спирти тощо).
- При збільшенні вуглеводневого радикалу на одну групу – CH_2- поверхнева активність зростає в 3,2–3,5 раза.

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

де $K \sim 3,2 \div 3,5$.

- Іншими словами: **чим довший вуглеводневий ланцюг – тим вища поверхнева активність.**

Когезія (зчеплення)

- Когезія — це взаємодія між молекулами, атомами чи іонами всередині однієї фази (рідини або твердого тіла).
- Зумовлена ван-дер-ваальсовими силами (слабкі, неспецифічні, далекодіючі).
- Визначає цілісність речовини (наприклад, зчеплення молекул води між собою).

Робота когезії (W_c)

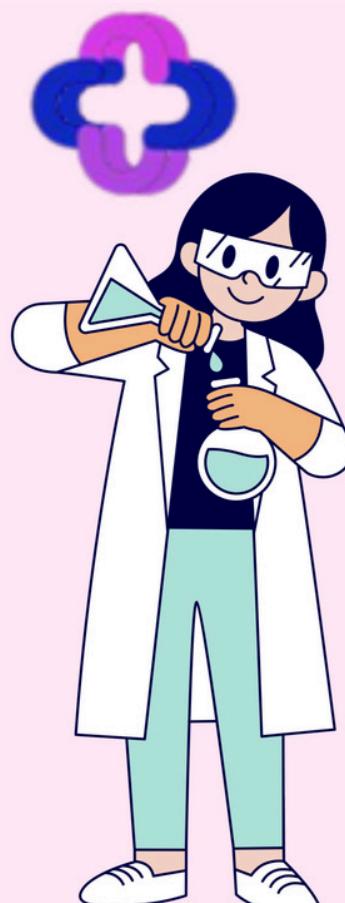
- Енергія, необхідна для розриву тіла на дві частини по площі 1 м².
- При цьому утворюються дві поверхні, тому:

$$W_c = 2\sigma$$

де σ — поверхневий натяг.

Приклад:

- Для води: $W_c = 2 \times 71,95 \times 10^{-3} = 143,9 \times 10^{-3}$ Дж/м²
- Для бензолу: $W_c = 2 \times 28,18 \times 10^{-3} = 56,36 \times 10^{-3}$ Дж/м²



Адгезія (прилипання)

- Адгезія — це взаємодія між молекулами різних речовин, наприклад, між водою і бензолом.

Робота адгезії (W_a)

- Енергія, необхідна для розділення двох фаз на одиниці площі:

$$W_a = \sigma_{1,2} + \sigma_{3,2} - \sigma_{1,3}$$

(рівняння Дюпре),

де:

- $\sigma_{1,2}$ — поверхневий натяг вода-повітря,
- $\sigma_{3,2}$ — бензол-повітря,
- $\sigma_{1,3}$ — вода-бензол.

Приклад:

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



Коефіцієнт розтікання (f, критерій Гаркінса)

$$f = W_a - W_c$$

- Показує, чи рідина розтікатиметься по іншій поверхні:
 - $f > 0 \rightarrow$ рідина розтікається;
 - $f < 0 \rightarrow$ рідина не розтікається.

Приклад:

Для системи вода-бензол:

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

\rightarrow бензол розтікається по поверхні води.



Змочування



- **Змочування** — це розтікання рідини по твердій поверхні.
- Залежить від співвідношення сил адгезії та когезії:
 - якщо адгезія > когезії \rightarrow змочування;
 - якщо когезія > адгезії \rightarrow крапля не розтікається.

Кут змочування (краєвий кут θ)

- Це кут між твердою поверхнею та дотичною до краплі в точці контакту.
- Визначає ступінь змочування:
 - $\theta < 90^\circ$ \rightarrow змочування (водяна крапля на склі),
 - $\theta = 90^\circ$ \rightarrow нейтральний випадок,
 - $\theta > 90^\circ$ \rightarrow незмочування (ртуть на склі).



Рівняння Юнга

$$\sigma_{t-\Gamma} = \sigma_{t-p} + \sigma_{p-\Gamma} \cos \theta$$

де:

- $\sigma_{t-\Gamma}$ — поверхневий натяг тверде тіло-газ,
- σ_{t-p} — тверде тіло-рідина,
- $\sigma_{r-\Gamma}$ — рідина-газ.

Коефіцієнт змочування:

$$\beta = \cos \theta$$

На якому явищі, що характерно для дисперсних систем, заснована фармакологічна дія ентеросгелю (гідрогель метилкремнієвої кислоти)?

- A. *Адсорбція**
- В. Адгезія**
- С. Когезія**
- D. Змочування**
- E. Десорбція**

Ентеросгель – це поглинаюча речовина. Сорбційні процеси на ній відбуваються в поверхневому шарі. Це явище має назву адсорбція

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

- A. *Шишковського**
- В. Фрейндліха**
- С. Гібса**
- Д. 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.