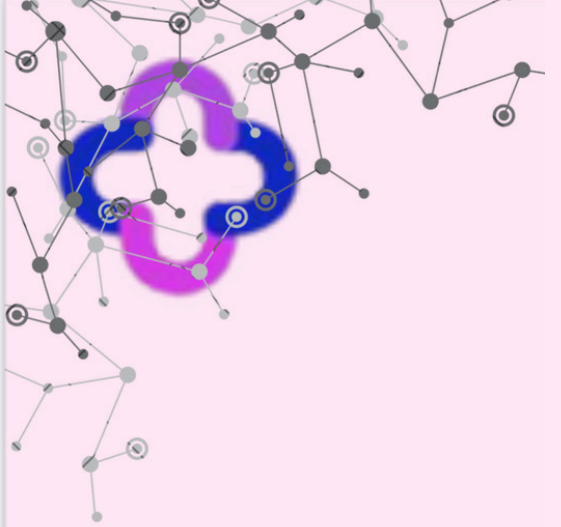


**Розділ: Фізичні та фізико-хімічні основи хіміко-біологічних процесів і  
фармацевтичної технології**

# **Адсорбція поверхнево-активних речовин рідиною**



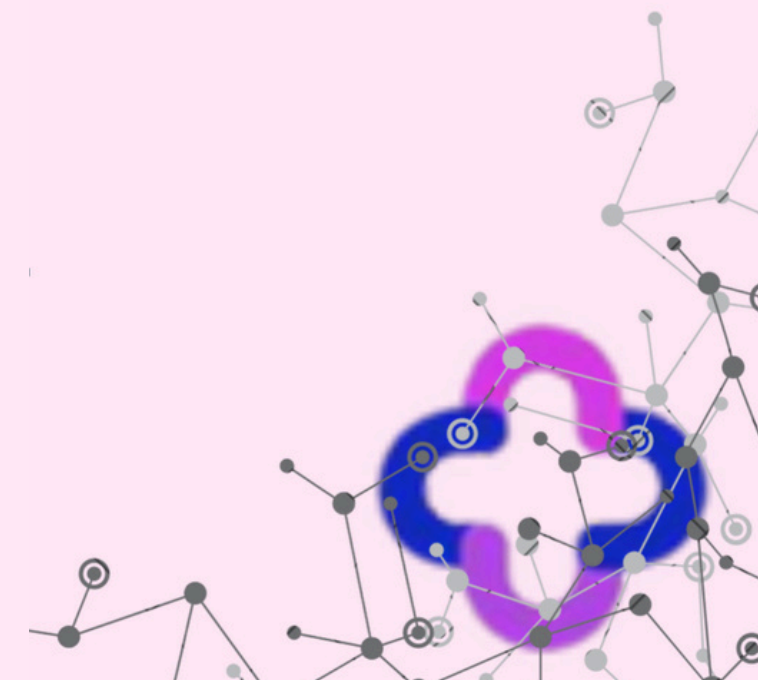


# Поняття сорбції

**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 площі або маси сорбенту (моль/м<sup>2</sup> або моль/кг).
2. **Адсорбція за Гіббсом (Г)** — надлишок речовини у поверхневому шарі порівняно з об'ємом фази.
3. ■ Для розбавлених систем:  $A \approx Г$ .



## Рівняння Гіббса

**Зв'язок між адсорбцією та поверхневим натягом:**

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

**або для розбавлених розчинів:**

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

**$\sigma$  — 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**.

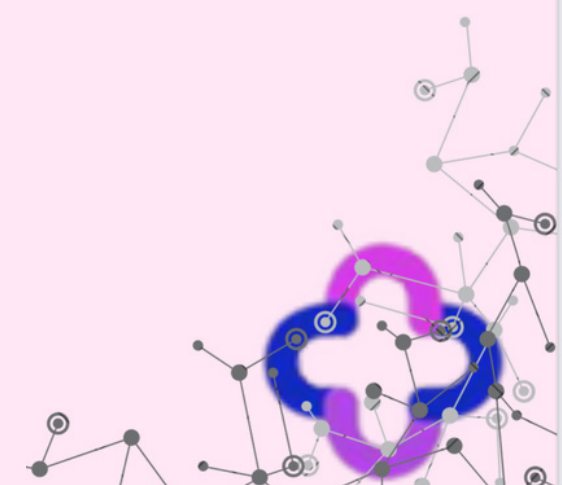
## Значення адсорбції

- Важлива в біологічних, фармацевтичних 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 → 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 насичення 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  $\text{CH}_2$   
→ 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) –  $\text{RCOOMe}$
  - Алкілсульфати –  $\text{ROSO}_3\text{Me}$
  - Алкіл- і арилсульфонати –  $\text{RSO}_3\text{Me}$
  - **◆ Катиони:**  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$
- **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 pH.
- **◆ Приклади:** алкіламінокислоти ( $\text{RNH}_2\text{COOH}$ ), сульфобетаїни.

- **Неіоногенні ПАР**

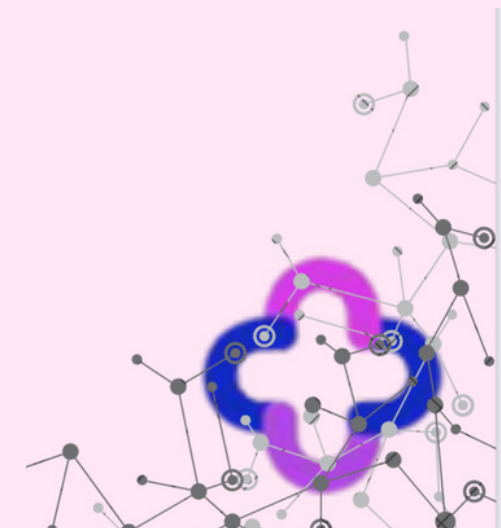
- Не дисоціюють на іони.
- Отримують при взаємодії оксиду етилену зі спиртами, фенолами, жирними кислотами тощо.
- Загальна формула:  $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}$
- Гідрофільність зростає з довжиною оксиетиленового ланцюга.
- Застосування: оксиетильовані похідні естерів жирних кислот 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 сольобілізація** — неполярні речовини (вуглеводні) розчиняються у ядрі міцели.
2. **Сольобілізація полярних речовин** — молекули розташовуються так, що неполярна частина всередині міцели, а полярна — назовні, до водної фази.
3. **Сольобілізація у пластинчастих міцелах** — 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, плуронік).



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

**А. \*Шишковського**

**В. Фрейндліха**

**С. Гібса**

**Д. Гельмгольца-  
Смолуховського**

**Е. Релея**

**Емпіричне рівняння Шишковського**

$$\sigma = \sigma_0 - a \cdot \ln(1 + bc)$$
**де  $\sigma_0$  і  $\sigma$  – 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 C8)**

**Поверхнева активність - це один з факторів біодоступності лікарських препаратів. У скільки разів зростає поверхнева активність при подовженні вуглеводневого радикалу ПАР на групу  $\text{CH}_2$ ?**

**A. \*3,2**

**B. 1,5**

**C. 6,4**

**D. 2,8**

**E. 0,5**

**Згідно з правилом Дюкло-Траубе: у будь-якому гомологічному ряду (при малих концентраціях) подовження вуглеводного ланцюга на групу  $\text{CH}_2$  приводить до збільшення поверхневої активності в 3,0 – 3,5 рази.**

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

- A. \*Хемосорбція**
- B. Сольватація**
- C. Абсорбція**
- D. Десорбція**
- E. Седиментація**

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