

Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi
Yayın No:81

ÇOK FAZLI SİSTEMLER I

YÜZEY KİMYASI VE KOLLOİDLER

Nurşin Gönül

Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi
Eczacılık Teknolojisi Bölümü

Ankara • 2000

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
ECZACILIK FAKÜLTESİ
YAYINLARI NO: 81

ÇOK FAZLI SİSTEMLER I

YÜZEY KİMYASI ve KOLLOİDLER

Doç. Dr. Nurşin Gönül

Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi

Eczacılık Teknolojisi Bölümü

Ankara – 2000

ISBN: 975 – 482 – 499 – 1

Ankara Üniversitesi Basımevi - 2000

İÇİNDEKİLER

BÖLÜM 1. DISPERS SİSTEMLER.....	1
1.1. Dispers Sistemler	1
1.2. Dispers Sistemlerin Tipi.....	2
1.3. Dispersiyonların Sınıflandırılması	3
BÖLÜM 2. FAZ KURALI, FAZ DİYAGRAMLARI.....	5
2.1. Faz Kuralı	5
2.2. Bir Bileşenli Sistemler	7
2.3. İki Bileşenli Sistemler	10
2.4. Üç Bileşenli Sistemler.....	19
2.5. Faz Diyagramlarının Farmasötik Sistemlere Uygulanışı	26
BÖLÜM 3. MOLEKÜLLER ARASINDAKİ BAĞLAYICI KUVVETLER	29
3.1. Kohezyon ve Adhezyon	29
3.2. İtme ve Çekme Kuvvetleri	29
3.3. Hidrojen Bağları	30
3.4. İyonik Bağlar	31
3.5. Van der Waals Kuvvetleri.....	32
BÖLÜM 4. YÜZEY VE YÜZEYLERARASI OLAYLAR	33
4.1. Yüzeyleyerasarı Faz (Arafaz)	33
4.2. Yüzeyleyerasarının Elektriksel Özellikleri	35
4.3. Yüzeyleyerasarı Gerilimi Ölçme Yöntemleri.....	38
4.4. Yayılma Katsayısı	56
4.5. İslatma ve Değme Açısı	74
4.6. Deterjan Etki	77
4.7. Yüzme Olayı (= Flotasyon).....	80
BÖLÜM 5. KOLLOİDLER	83
5.1. Kolloidal Sistemlerin Sınıflandırılması.....	84
5.2. Kolloidal Sistemlerin Özellikleri	88
5.3. Kolloidal Sistemlerin Stabilesi	95
5.4. Tedavide Kullanılan Kolloidal Preparatlar	97
KAYNAKLAR	98

ÖNSÖZ

Bu kitap, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesinde, Eczacılık Teknolojisi Bölümünün lisansüstü ders programında yer alan “Çok Fazlı Sistemler I (Yüzey Kimyası ve Kolloidler)” başlıklı dersin temel konularını kapsamaktadır.

Farmasötik Teknoloji alanı ile ilgili çeşitli bilimsel kitaplardan derlenen bilgileri kapsayan bu kitap, lisansüstü öğrencilerine yönelik olarak hazırlanmıştır.

Çalışmalarında yardımcı ve yararlı olabileceğini umuyorum.

Kitabın ortaya çıkmasında değerli katkıları ile destek verenlere teşekkür ederim.

Ankara, 2000

Doç.Dr.Nurşin Gönül

BÖLÜM 1

DİSPERS SİSTEMLER^{1,2}

1.1. Dispers Sistemler

Faz: Bir sistemin diğer kısımlarından sınırlarla ayrılmış olan, fiziksel olarak belirgin bir bölümdür. Örneğin, su ve su buharından oluşan bir sistemde, su ve buhar birer faz oluşturur.

Çok fazlı sistem: Birden fazla faz içeren sistemlere denir. İçerdiği faz sayısına göre adlandırılır. Örneğin 2 faz içeren sistem, “2 fazlı sistem”, 3 faz içeren sistem ise “3 fazlı sistem” adını alır.

Dispers Sistemler: En az iki ayrı maddenin karışmasından oluşan sistemlere “dispers sistemler” denir. Bu iki maddeden biri diğeri içinde dağılmış haldedir. Bu dağılan kısma “dispers faz” ve içinde dağıldığı dağılma ortamına da “dispersiyon ortamı” veya “sürekli faz” denir.

Gerçek Çözeltiler: Ortamda dağılmış maddenin partikülleri, atom ya da molekül büyüklüğünde olabileceği gibi mm ile ifade edilebilecek büyüklükte de olabilirler. Dispers fazı oluşturan partiküller, molekül büyüklüğünde ve homojen (tektür) özellikte ise böyle karışımlara “gerçek çözeltiler” denir. Gerçek çözeltilerde partikül büyüklüğü (ortalama çap) 1 nm’den küçüktür. Makromoleküler olan polimerler, proteinler ve polisakkaritler bu ortalamaya girmezler.

Homojen = Tektür: Birbiri ile her tarafta aynı oranda karışmış ya da çözünmüş ya da dağılmış iki veya daha çok maddenin bir aradaki durumudur.

1.2. Dispers Sistemlerin Tipi

Dispers sistemlerde, yanyana olan iki fazın gaz, katı veya sıvı oluşuna göre değişik tip sistemler oluşur.

katı / sıvı
katı / katı
sıvı / sıvı
gaz / sıvı
gaz / katı

içlerinde tektür karışım yapabilirler.

Farmasötik yönden en önemlileri:

katı / sıvı
sıvı / sıvı
gaz / sıvı

karışımlarıdır.

Tablo 1. Dispers sistemlerin tipleri.

Dispers Faz	Dispersiyon Ortamı	Tipi
Gaz / Gaz		—
Sıvı / Gaz		Sıvı aerosol
Katı / Gaz		Katı aerosol
Gaz / Sıvı		Köpük
Sıvı / Sıvı		Emülsiyon
Katı / Sıvı		Süspansiyon
Gaz / Katı		Katı Köpük
Sıvı / Katı		Katı emülsiyon
Katı / Katı		Katı süspansiyon

Bunlardan farmasötik açıdan en önemlileri,

- * Sıvı ve katı aerosoller
- * Emülsiyonlar ve
- * Süspansiyonlardır.

1.3. Dispersiyonların Sınıflandırılması

Dispersiyonlar, kolloid bilim adamları tarafından,

- * Liyofilik (çözücü seven) dispersiyonlar
- * Liyofobik (çözücüden kaçan) dispersiyonlar

olarak sınıflandırılmıştır.

Liyofilik sistemler, liyofobik sistemlerden daha fazla fiziksel stabiliteye sahiptir.

Dispers sistemler,

- * Moleküler dispersiyonlar
- * Miseler dispersiyonlar

diye de sınıflandırılabilir.

Moleküler dispersiyonlarda, örneğin protein çözeltilerinde olduğu gibi, dispers faz, tek makromoleküllerden oluşmuştur. Oysa miseler (assosiyasyon) "association" sistemlerinde dispers faz, birçok moleküllerden oluşmuştur.

Dispers sistemler, dispers fazı oluşturan partiküllerin şekillerine göre de sınıflandırılabilir:

- * Küresel dispersiyonlar
- * Düz (çizgisel) dispersiyonlar.

Dispers sistemlerin en iyi sınıflandırılışı, partikül büyüklüğüne göre olandır. Buna göre,

- * Moleküler dispersiyonlar
- * Kolloidal dispersiyonlar
- * Kaba dispersiyonlar

şeklinde gruplanır.

Tablo 2. Partikül büyüklüklerine göre dispers sistemlerin sınıflandırılması.

Sınıfı	Partikül büyüklüğü	Sistemin özellikleri	Örnek
Moleküler dispersiyon	1 nm >	<ul style="list-style-type: none">* Elektron mikroskopunda görülmez.* Ultrafiltre ve semipermeabl zardan geçer.* Hızlı difüze olur.	<ul style="list-style-type: none">* Oksijen molekülü* Glukoz* İyonlar
Kolloidal dispersiyon	1 – 500 nm	<ul style="list-style-type: none">* Adi mikroskopta görülmez.* Ultra mikroskopta farkedilebilir.* Elektron mikroskopunda görülür.* Filtre kağıdından geçer.* Semipermeabl zardan geçmez.* Yavaş difüzlenir.	<ul style="list-style-type: none">* Kolloidal gümüş solü.* Doğal ve sentetik polimerler
Kaba dispersiyon	> 500 nm	<ul style="list-style-type: none">* Mikroskop altında görülür.* Filtre kağıdından ve semipermeabl zardan geçmez.* Partiküller difüzlenmez.	<ul style="list-style-type: none">* Kum tanesi* Kırmızı kan hücreleri* Birçok emülsiyon ve süspansiyonlar

Difüzyon: Birbirinden yarı geçirgen bir zarla ayrılmış iki bölgenin katı madde konsantrasyonunun yüksek olanından daha düşük olanına zarın her iki tarafında konsantrasyon eşit oluncaya kadar çözücü ve katı moleküllerinin birlikte geçişidir.

Partiküller, kendiliğinden yüksek konsantrasyon bölgesinden daha düşük konsantrasyon bölgesine difüzlenirler. Difüzyon, Brown hareketlerinin direkt bir sonucudur.

Osmoz: Yarı geçirgen bir zarla ayrılmış olan bir çözeltinin, çözücü konsantrasyonunun yüksek olduğu bölgeden düşük olanına, her iki tarafta konsantrasyon eşit oluncaya kadar yalnızca çözücü moleküllerinin (katı molekülleri değil) geçişi osmoz olarak tanımlanır. Bu geçişte, çözücü moleküllerinin, yarı geçirgen zar üzerine yaptıkları basınca ise "osmotik basınç" adı verilir.

BÖLÜM 2

FAZ KURALI, FAZ DİYAGRAMLARI^{1,3,4}

2.1. Faz Kuralı

J. Willard Gibbs tarafından ileri sürülen faz kuralı, denge halindeki gaz, sıvı ve katı sistemlere, basınç, sıcaklık ve konsantrasyon gibi serbest değişkenlerin etkisi ile ilgilidir. Faz kuralı eşitliği, sistemin tanımlanabilmesi için gerekli değişken sayısının belirlenmesinde kullanılan bir araçtır. Bu eşitlik,

$$F = C - P + 2 \quad \text{şeklinde gösterilir.}$$

F: Sistemin serbestlik derecesi (Değişken sayısı).

C: Sistemin bileşen sayısı (Komponent sayısı).

P: Sistemin faz sayısı.

Bileşen sayısı: Dengeye bulunan bir sistem bileşiminde kimyasal formül ya da denklem şeklinde gösterilebilen, kimyaca bağımsız maddelerin sayısıdır. Örneğin, dengeli karışım şeklindeki buz, su ve su buharının bileşen sayısı 1'dir; çünkü her üç faz "H₂O" kimyasal formülü ile gösterilebilir veya yağ, su ve emülgatörden oluşan 2 fazlı bir sistem olan emülsiyon ise 3 bileşenli bir sistemdir.

Serbestlik derecesi: Sistemin tanımlanması için gerekli olan değişken sayısıdır.

Bu değişkenler, sıcaklık, basınç, konsantrasyon, kırılma indisi ve viskozite gibi özelliklerdir.

Elimizdeki su buharından oluşan bir sistemi tam olarak tanımlayabilmek için sıcaklığın yanısıra ya hacim, ya basınç ya da başka bir özelliğinin de bilinmesi gerekir. Sistemin 2 serbestlik derecesi vardır.

Su ve su buharından oluşan bir sistemi ise, sadece sıcaklığı bildirerek tanımlayabiliriz. Bu sistem, tablo 3'de görüldüğü gibi "1 değişkenli"dir.

Tablo 3. Faz kurallarının tek bileşenli sistemlere uygulanışı.

Sistemi	Faz	Bileşen	Serbestlik Derecesi	Özellik
Su buharı	1	1	$F = 1 - 1 + 2$ $F = 2$	Sistem 2 değişkenli
Su buharı + Su	2	1	$F = 1 - 2 + 2$ $F = 1$	Sistem 1 değişkenli
Su buharı + Su + Buz	3	1	$F = 1 - 3 + 2$ $F = 0$	Sistemin değişken sayısı 0, sistem tamamen tanımlanmış

Su ve su buharını üçüncü faz olan buz oluşana kadar soğuttuğumuzu düşünelim. Bu durumda, faz kuralına göre sistemin serbestlik derecesi sıfırdır, yani sistem tamamen tanımlanmıştır.

Örnekler:

Örnek 1. Etil alkol ve etil alkol buharı.

1. Faz: etilalkol
2. Faz: etilalkol buharı

Her iki faz, C_2H_5OH ile gösterilir. Yani $C = 1$ 'dir.

$$F = 1 - 2 + 2$$

$$F = 1$$

Bu demektir ki sistem, bir özellik ile (sıcaklık, ya da basınç vs) tanımlanabilir.

Örnek 2. Su + Su buharı + Etilalkol

1. faz: su ve etilalkol (tamamen karışır)
2. faz: su buharı

$$\text{Bileşen sayısı: } 2 \left\{ \begin{array}{l} 1. \text{ bileşen: su} \\ 2. \text{ bileşen: etilalkol} \end{array} \right.$$

$$F = C - P + 2 \text{ eşitliğinden,}$$

$$F = 2 - 2 + 2$$

$$F = 2 \text{ bulunur.}$$

Demek ki, etilalkol ve su karışımından oluşan bir sistem, 2 değişkenle tanımlanır.

Örnek 3- Su + Sıvı benzilalkol + Su buharı

1. Faz: Su
2. Faz: Su buharı
3. Faz: Benzilalkol

Bileşen sayısı: 2 $\left\{ \begin{array}{l} 1. \text{ bileşen: su} \\ 2. \text{ bileşen: benzilalkol} \end{array} \right.$

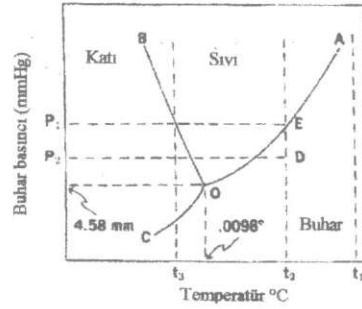
$F = 2 - 3 + 2$ den,

$F = 1$

Demek ki, kısmen karışabilen su-benzilalkol sistemi, 1 değişkenle tanımlanabilir.

2.2. Bir Bileşenli Sistemler

Burada farmasötik alanda çok kullanılan ve tercih edilen bir çözücü olan suyun faz diyagramı incelenecektir.



Şekil 1. Orta basınçta suyun faz diyagramı.

Suyun faz diyagramında:

AO eğrisi: buhar basıncı eğrisi

OC eğrisi: süblimasyon eğrisi

OB eğrisi: erime noktası eğrisi

AO eğrisi, buhar basıncı eğrisi olup bu eğri boyunca buhar ve sıvı dengededir.

OC eğrisi ise, süblimasyon eğrisidir, burada buhar ve katı dengededir.

OB eğrisi ise “erime noktası eğrisi” olup, eğri boyunca sıvı ve katı dengededir.

Süblimasyon: Bir katının sıvı hale geçmeden buharlaşmasıdır.

Sıvılar, örneğin su, belirli bir basınçta ve sıcaklıkta, hem sıvı, hem katı ve hem de buhar halinde birarada bulunabilir. 3 fazın birleştiği bu noktaya “üçlü nokta” denir.

Üçlü noktada, sıcaklık = 0,0098°C; basınç= 4,58 mmHg’dır.

Süblimasyon, üçlü noktanın altında gerçekleşir. Üçlü noktayı oluşturan faktörlerden biri ya da ikisi, yani basınç ve sıcaklık değiştirilirse üç fazdan biri ortadan kalkar ve 2 fazlı bir sistem oluşur. Örneğin, basınç ya da sıcaklık, üçlü noktanın altına düşürülürse yalnız buz ve buhar fazı mevcut olur. Eğer basıncı düşürür, sıcaklığı yükseltirsek buzun buhar hale geçişi daha da hızlanır.

Sıcaklık t_1 de sabit tutulursa, burada su, buhar halindedir ve basınç ne kadar artırılırsa artırılınsın, sistem buhar olarak kalır.

t_2 sıcaklığında, su buharı, basınç artışı ile sıvıya (suya) dönüşür. Zira sıkıştırma ile moleküller, van der Waals çekme kuvvetlerinden etkilenirler.

2.3. İki Bileşenli Sistemler

* Sıvı-sıvı faz içeren iki bileşenli sistemler:

Aralarında kimyasal reaksiyon olmayan iki sıvı karıştırılınca üç hal görülür:

1. Tamamen karışma
2. Kısmen karışma
3. Hiç karışmama

Tamamen karışma:

“Alkol + su”, “gliserin + alkol”, “alkol + aseton” örnek olarak verilebilir. Polar, apolar ve semipolar çözücüler her oranda karıştırıldıklarında tamamen karışır. Eczacılık yönünden tamamen karışan sistemler herhangi bir sorun yaratmaz.

Hiç karışmama:

Su ve benzen; hiçbir oranda birbiriyle karışmazlar.

Su ve civa yine birbiriyle hiçbir şekilde karışmaz.

Kısmen karışma:

Fenol'ün su ile karışımı örnek olarak gösterilebilir. Bu karışım, 1974 TF'de, BP ve USP'de kayıtlı bir preparattır. Preparatın fenol içeriği,

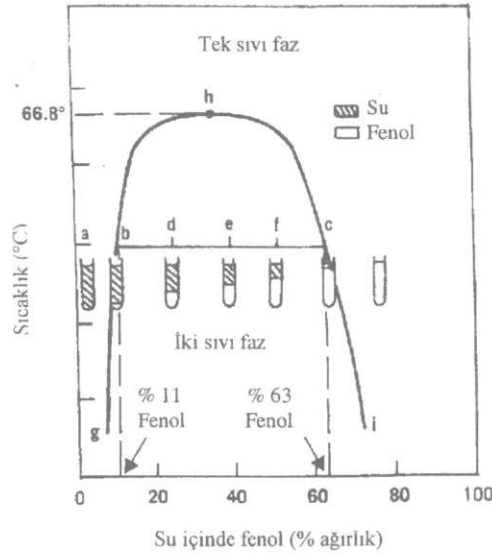
$\% 77 < \text{fenol} < \% 81.5$ olmalıdır.

$\% 0.5-2$ Konsantrasyonunda losyon ya da merhem şeklinde lokal antiseptik ve koruyucu olarak kullanılır.

Belli oranda su-fenol karıştırılınca, iki sıvı tabakası oluşur ve her tabaka, diğer tabakadaki sıvıyı çözünmüş olarak içerir. Kısmen karışabilen sıvıların çözünlülüğü sıcaklığa bağlıdır.

Kısmen karışan Su-Fenol sistemi

Bilinen yüzde konsantrasyonlarında (ağırlıkça % 24 fenol ve % 76 su) fenol-su karışımı tüplere konup ısıtılırsa ve homojen karışımın elde edildiği sıcaklık saptanıp grafiğe geçirilirse bir eğri elde edilir. Bu diyagramda eğri altındaki alan, su ile fenol karışımının 2 tabaka olarak ayrılacağı kısmı gösterir. Eğrinin dışındaki alanda ise, tek sıvı faz elde edilir.



Şekil 2. Su ve fenolden oluşan bir sistemin sıcaklık-bileşim diyagramı (A.N. Campbell ve A.J.B. Campbell, J. Am. Chem. Soc. 59, 2481, 1937).

Şekildeki bc çizgisi, bağlayıcı çizgiyi; h, üst kritik çözelti sıcaklığını ve eğri ise iki sıvı fazın denge halinde bulunduğu sıcaklık ve konsantrasyonu gösterir. Sıcaklık 50°C' de sabit tutulur ve fenol, suyla belirli oranlarda karıştırılmaya devam edilirse, % 11 oranında fenol olduğunda su ve fenol iki faz halinde ayrılır. Bu iki fazlı sistem, % 63 fenol değerine ulaşıncaya kadar devam eder. Bundan sonraki fenol yüzdelerinde tekrar tek fazlı sistem (sıvı) ele geçer.

"b" ve "c" noktaları birleştirildiğinde elde edilen çizgiye "bağlayıcı çizgi" denir ve bu çizgi tabana paraleldir. Eğrinin en üst noktasına da "üst kritik çözelti sıcaklığı" denir. Su-fenol karışımında bu sıcaklık 66,8°C'dir. Bu sıcaklığın üstünde tüm su-fenol karışımları karışır ve tek sıvı faz oluştururlar.

Bağlayıcı çizgi "Tie line": 2 fazlı bölgede bir taraftan karşıya çizilen çizgi, bağlayıcı çizgi (tie line) terimiyle ifade edilir. 2 komponentli bir sistemde bu çizgi tabana daima paraleldir. Faz diyagramlarının önemli bir yararı, bütün sistemlerin bağlayıcı çizgi üzerinden hazırlanmasıdır. Bu sistemler, denge halindeyken sabit bileşimli fazlara ayrılırlar. Bu fazlar "konjuge fazlar" terimiyle isimlendirilir. Örneğin, 50°C'de bc çizgisi üzerinde alınan bir nokta ile temsil edilen herhangi bir sistem, kompozisyonu b ve c olan 2 konjuge faza ayrılır. 2 fazın ya da 2 tabakanın rölatif (bağıl) miktarları değişir. Bu nedenle, eğer %24 fenol ve %76 su (% w/w) içeren bir sistem hazırlarsak (d noktası), denge halinde tüpte 2 sıvı faz bulunur. Üstteki faz (A), su içinde %11 fenol olan bir bileşimdedir (diyagramda b noktası); alttaki tabaka (B) ise % 63 fenol içerir (diyagramda c noktası). Faz B, faz A'nın altında yer alır; zira faz B, fenolce zengindir ve fenolün dansitesi sudan yüksektir.

Faz A ve Faz B'nin rölatif ağırlıkları:

$$\frac{\text{A fazının ağırlığı}}{\text{B fazının ağırlığı}} = \frac{\text{dc uzunluğu}}{\text{bd uzunluğu}}$$

Faz A = Suca zengin faz; Faz B = Fenolce zengin faz

Faz A'nın ağırlığı, Faz B'ninkinden daha büyüktür. Zira d noktası b'ye daha yakındır, c'ye daha uzak kalır. dc ve bd'nin uzunlukları cm olarak faz diyagramından ölçülebilir. Fakat fenolün apsiste bulunan % ağırlık birimlerini kullanmak daha uygundur.

Örneğin, Şekil 2'deki b noktası "%11"; c noktası "%63"; d noktası "%24" olduğu için

$$\frac{\text{dc}}{\text{bd}} = \frac{63 - 24}{24 - 11} = \frac{3}{1} \text{ şeklinde gösterilir.}$$

Diğer bir deyişle her 10 g sıvı sistemi (denge halinde) d noktası tarafından temsil edilir. 7.5 g faz A ve 2.5 g faz B bulunur. Diğer taraftan eğer %50 fenol içeren bir sistem hazırlarsak (f noktası);

$$\frac{\text{Faz A}}{\text{Faz B}} = \frac{fc}{bf} = \frac{63 - 50}{50 - 11} = \frac{13}{39} = \frac{1}{3} \quad \text{olur.}$$

Hazırlanan f sisteminin her 10 gramı, dengedeysen 2.5 g faz A ve 7.5 g faz B karışımından ibarettir.

Bundan şu anlaşılmalıdır ki, %37 (w/w) fenol içeren bir sistem hazırlandığında, denge halindeysen 50°C'de, faz A ve faz B'yi eşit ağırlıkta içerir.

$$\frac{\text{Faz A}}{\text{Faz B}} = \frac{63 - 37}{37 - 11} = \frac{26}{26} = \frac{1}{1} \quad \begin{pmatrix} \%50 \\ \%50 \end{pmatrix}$$

Bir faz diyagramında bir bağlayıcı çizgi üzerinde çalışırken bize,

1. Herbir fazın bileşimini (kompozisyonunu)
2. Herbir fazın ağırlığını

hesaplama olanağı verir.

Tüm sistemde herbir komponentin herbir fazda dağılım miktarlarını hesaplayabilmemiz kolay bir iş olur.

Örneğin, 24 g fenol'ü 76 g su ile karıştırdığımızı ve karışımı 50°C'ye ısıttığımızı varsayalım. Sistemin, bu sıcaklıkta dengeye ulaşmasına izin verelim. Denge halinde; A ve B fazlarına ayrıştığını düşünelim.

$$1. \quad \text{Herbir fazın ağırlıkça oranı} = \frac{\text{Faz A}}{\text{Faz B}} = \frac{dc}{db}$$

$$\frac{\text{Faz A}}{\text{Faz B}} = \frac{dc}{db} = \frac{63 - 24}{24 - 11} = \frac{39}{13} = \frac{3}{1}$$

Konjüge sıvı fazı, faz A'nın; konjüge sıvı fazı, faz B'ye oranı, 3/1 olup, 100 gram toplam sıvının 3/4'ü faz A = 75 g; 1/4'ü ise faz B olup 25 g'dır.

Suyun dansitesi fenolün dansitesinden daha küçük ($\rho_{\text{su}} < \rho_{\text{fenol}}$) olduğundan üstte fenol ile doymuş su fazı, altta ise su ile doymuş fenol fazı yer alır.

Her bir faz, konjüge sıvı fazdır. Diğer bir deyişle, Konjüge sıvı faz A; %11 oranında fenol ile doymuş su fazıdır. (50°C içindir. Sıcaklık değişirse bu oran değişir.

Konjüge sıvı faz B, %63 oranında fenol içeren yani %37 oranında su ile doymuş fenol fazıdır.

$$100 \text{ g "su-fenol" karışımı} \left\{ \begin{array}{l} 75 \text{ g su fazı (\%11 fenol yani \%89 su içeren)} \\ 25 \text{ g fenol fazı (\%63 fenol yani \%37 su içeren)} \end{array} \right.$$

Fenol %'leri, sıcaklık değişirse, değişir. Bu yeni %'ler, faz diyagramından takip edilerek bulunur.

2. Faz A:

$$\begin{array}{r} 100 \quad 11 \text{ g fenol} \\ 75 \text{ g} \quad x \\ \hline x = \frac{75 \times 11}{100} = 8,25 \text{ g fenol} \end{array}$$

$$8,25 + 15,75 = 24 \text{ g fenol}$$

Faz B:

$$\begin{array}{r} 100 \text{ g} \quad 63 \text{ g fenol} \\ 25 \text{ g} \quad x \\ \hline x = \frac{25 \times 63}{100} = 15,75 \text{ fenol} \end{array}$$

O halde %24 fenol içeren 100 g su-fenol karışımı (%24 fenol + %76 su = 100 g su-fenol karışımı), 2 faza ayrıldığında, A fazında % 8,25 g fenol, B fazında ise % 15,75 fenol içermektedir.

Örnek:

Su içinde % 40 (w/w) fenol içeren 100 g bir fenol-su karışımını 50°C'ye ısıttığımızı düşünelim. Denge halinde 2 faza ayrılmış olsun, e noktası ile gösterilen sistemin (% 40 fenol'e karşı gelen) denge halinde ayrıştığı fazların bileşimlerini ve ağırlıkça miktarlarını hesaplayalım.

$$1. \quad \frac{\text{Faz A}}{\text{Faz B}} = \frac{ec}{be} = \frac{63 - 40}{40 - 11} = \frac{23}{29}$$

$$23 + 29 = 52 \text{ k} \quad [\text{Faz A} + \text{Faz B}]$$

$$52 \text{ k} \quad 23 \text{ k}$$

$$\frac{100 \text{ k} \quad x}{x = \frac{100 \times 23}{52} = 44,2}$$

$$2. \quad 100 \text{ g} \quad 52 \text{ k}$$

$$\frac{x \quad 23 \text{ k}}{x = \frac{100 \times 23}{52} = 44,2 \text{ g Konjuge sıvı Faz A}}$$

$$100 \text{ g} \quad 52 \text{ k}$$

$$\frac{75 \quad 29 \text{ k}}{x = \frac{29 \times 100}{52} = 55,7 \text{ g Konjuge sıvı Faz B}}$$

$$3. \quad 100 \quad 11 \text{ g fenol}$$

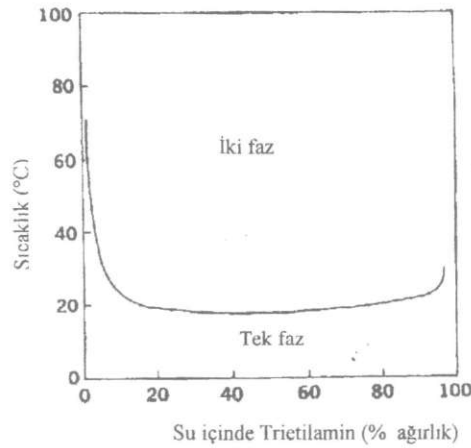
$$\frac{44,2 \quad x}{x = \frac{44,2 \times 11}{100} = 4,862 \approx 4,9 \text{ g fenol}}$$

$$\begin{array}{r}
 100 \quad 63 \text{ g fenol} \\
 55,7 \quad x \\
 \hline
 x = \frac{55,7 \times 63}{100} = 35,091 \cong 35,1 \text{ g fenol}
 \end{array}$$

4. $4,9 + 35,1 = 40$ g total fenol; 4,9 g fenol faz A'da, 35,1 g fenol Faz B'de.

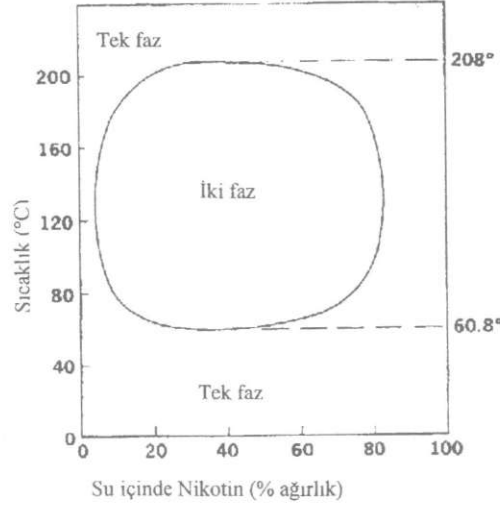
Bağlayıcı çizginin önemi: Bir faz diyagramındaki “bağlayıcı çizgi”, bu çizgi üzerinde yer alan her bir sistemin denge halinde ayrıştığı her bir fazın kompozisyonlarını ve her bir fazın ağırlıklarını hesaplayabilme olanağı verir.

Bazı sistemlerde ise çözünürlük sıcaklığın azalması ile artar. Kritik çözelti sıcaklığı bu durumda düşük bir değer alır. Buna “alt kritik çözelti sıcaklığı” adı verilir. Bu sıcaklığın altında bileşenler her oranda karışır. Trietilamin–su sistemi örnek olarak verilebilir.



Şekil 3. Daha düşük sıcaklık gösteren trietilamin-su sisteminin faz diyagramı.

“Yüksek ya da düşük kritik çözelti sıcaklığı” gösteren sıvı karışımlarına ek olarak, her iki durumu da beraber gösteren ve “çözünürlük eğrisi kapalı tipte olan sıvı karışımları” da vardır. Nikotin–su sistemi bu duruma örnek olarak verilebilir. Sistemin, üst kritik sıcaklığı 208°C , alt kritik sıcaklığı $60,8^{\circ}\text{C}$ 'dir.



Şekil 4. Daha düşük ve daha yüksek sıcaklıklar gösteren nikotin-su sisteminin faz diyagramı.

Bu iki sıcaklık arasında iki faz görülür. Alt kritik çözelti sıcaklığı altında ve üst kritik çözelti sıcaklığı üstünde bileşenler her oranda karışabilir.

İki bileşenli sıvı sistemlere üçüncü bir madde eklenirse üçlü sistem elde edilir. Eğer bu madde, her iki sıvıda da çözünürse, üst kritik sıcaklığı düşer ve alt kritik sıcaklığı yükselir. Sonunda her iki bileşenin çözünmesi eşit miktarda artar. Bu şekilde, yeterli miktarda sabun eklenerek oda sıcaklığında sabunlaştırılmış “fenol” ya da sabunlaştırılmış “krezol” çözeltileri hazırlanır. Dezenfektan olarak kullanılan sabunlaştırılmış krezol çözeltisi, farmasotik teknolojide güç çözünebilen maddelerin yüzey etken maddeler yardımıyla çözünürleştirilmesine bir örnektir. Burada sabun, çözünürlüğü artırıcı özelliindedir.

Sabunlu krezol çözeltisi, BP, NF ve IP’de kayıtlıdır.

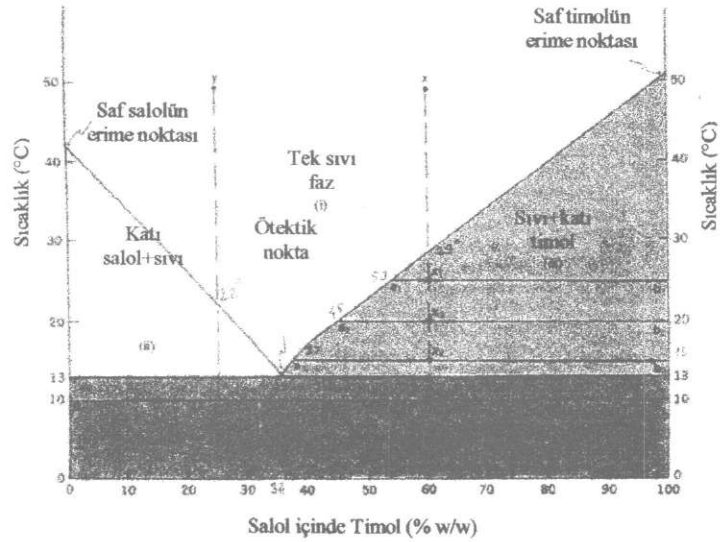
Eğer eklenen üçüncü madde, sıvıların sadece birinde çözünürse, üst kritik çözelti sıcaklığı yükselir, alt kritik çözelti sıcaklığı düşer. Yani sıvı çiftinin çözünürlüğü azalır.

*** Sıvı-katı faz içeren iki bileşenli sistemler:**

Burada, birbiriyle sıvı haldeyken tamamen karıştığı halde, katı haldeyken birbiriyle hiç karışmayan, iki bileşenli, sıvı-katı karışımlarını inceleyeceğiz. Örnek olarak eczacılıkta kullanılan sıvı haldeyken tamamen karıştığı halde, katı halde iken karışmayan “timol-salol” ve “kafur-salol” sistemini verebiliriz.

Bunlar belirli bir oranda ötektik karışım oluşturan sistemlerdir.

Eczacılıkta ötektik karışımların önemi, sadece maddeler arasındaki geçimsizlikleri göstermek olmayıp aynı zamanda katı dispersiyon oluşturmalarıdır. Ötektik karışımlar ve katı dispersiyonların diğer bir grubunu oluşturan katı çözeltiler son zamanlarda, az çözünen etken maddelerin çözünme hızını ve biyolojik etkinliğini artırma yönünde geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Katı çözeltiler, az çözünen bir etken maddenin, serbestçe çözünen taşıyıcılar ile örneğin üre ile kombine edilmesi ile oluşturulmuş sistemlerdir. Bu sistem ile etken maddenin çözünürlüğü ve çözünme hızı arttırılmıştır.



Şekil 5. Ötektik noktayı gösteren timol-salol sistemi için faz diyagramı (Veriler, A. Siedell, Solubilities of Organic Compounds, 2nd Ed., Vol. 2, Van Nostrand. New York, 1941, p. 223'den).

Ötektik “Eutectic” Sistemler: Ötektik sistemler katı dispersiyonlara bir örnektir. Bir komponentin diğeri içinde kristal karışım yaptığı ve ötektik noktada bir faz oluşturduğu sistemlerdir.

Katı çözeltiler: Bunlar da katı dispersiyonların büyük bir grubudur. Bir katının, bir katı çözücüde, kristal karışımı vermek üzere çözüldüğü ve katı fazın her iki komponenti birlikte içerdiği katı dispersiyonlardır.

Timol-salol sisteminin faz diyagramında 4 ayrı bölge görülür:

- (I) Tek Sıvı Faz
- (II) Katı salol + Sıvı Faz
- (III) Katı timol + Sıvı Faz
- (IV) Katı timol + Katı Salol

Faz diyagramındaki faz sınırlarından ve bağlayıcı çizgilerden herbir fazın bileşimini ve rölatif oranlarını hesaplamak mümkündür.

Salol içinde % 60 timol içeren bir sistem hazırladığımızı düşünelim ve bu sistemin sıcaklığını 50°C'ye çıkaralım. Bu sistem diyagramda “x” noktası ile gösterilsin. Sistem, yavaş yavaş soğutulursa, sırasıyla şu değişik fazlar görülür:

* 29°C'a düşene kadar sistem, tek bir faz olarak kalır. 29°C'den sonra az miktarda katı timol ayrılarak katı-sıvı sistemden oluşan 2 faz gösterir.

* 25°C'de yine katı timol (% 7 timol) ve sıvıdan (salol içinde % 53 timol) oluşan 2 faz görülür. Burada karışım % 53 timol içerir.

* 20°C'de, katı (%15 timol) ve sıvıdan (salol içinde %45 timol) oluşan 2 faz vardır. Karışım %45 timol içerir.

* 15°C'de ise yine katı (%23 timol) ve sıvıdan (salol içinde %37 timol) oluşan 2 faz vardır. Burada karışım %37 timol içerir.

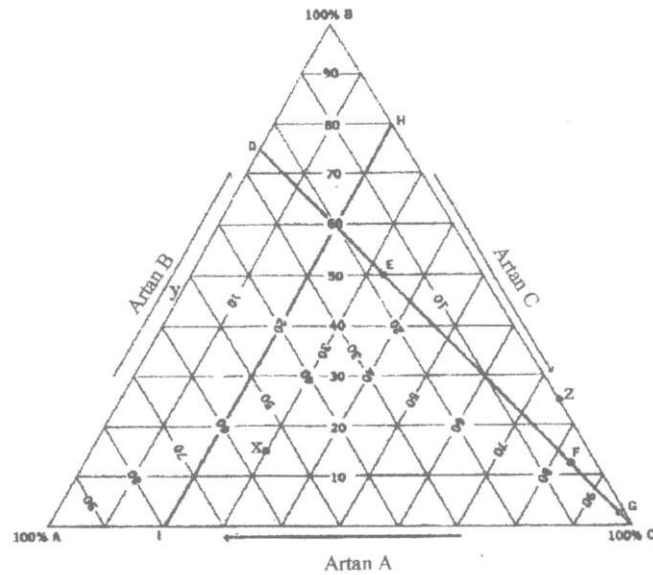
* 13°C'nin altında sıvı faz kaybolur ve sistem "saf katı salol" ve "saf katı timol"den oluşur.

Salol-Timol sisteminde sıvı fazın bulunduğu en düşük sıcaklık 13°C'dir ve buradaki karışım, salol içinde % 34 timol içerir. Faz diyagramındaki bu nokta "ötektik noktadır". Burada her üç faz da (sıvı, katı salol, katı timol (%26)) bir arada bulunur.

Salol-kafur karışımlarında da benzer durum görülür. Burada ötektik nokta, kafur içinde % 56 salol içeren sistemde 6°C'de görülür. Kafur % 44 oranındadır.

2.4. Üç Bileşenli Sistemler

Üç bileşenli sistemlerle çalışılırken üçgen diyagramlarından yararlanır. Üçgen diyagramları, 3 bileşenli farmositik sistemlerin formülasyon ve kontrol çalışmalarında araştırmacıyı en iyi sonuca götürmede yararlı bir yaklaşımdır.



Şekil 6. Üç bileşenli sistemler için üçgen diyagram. Diyagramı hazırlama ve yorumlama.

Üçgen diyagramlar ile ilgili kurallar:

Elimizde **A**, **B** ve **C** bileşenleri olsun.

- * Üçlü sistemlerde üçgen üzerinde konsantrasyonlar, ağırlık üzerinden gösterilir. Eşkenar üçgenin her bir köşesi, bir bileşeni % 100 ağırlık olarak temsil eder. Her köşe bir bileşene aittir. Bir köşe, bir bileşeni % 100 olarak gösterirken, yine aynı köşe, diğer iki bileşeni % 0 olarak gösterir.
- * Köşeleri birleştiren **AB**, **BC** ve **AC** çizgileri, **A**, **B** ve **C**'nin üç olası kombinasyonunun iki bileşenli karışımlarını temsil eder. Bu çizgileri, 100 eşit birime ayırırsak, bir çizgi üzerinde işaretleyeceğimiz bir nokta, iki bileşenli sistemin, bileşenlerinin % konsantrasyonunu verir.

Genel olarak üçgenin iki bileşenli karışımlarını veren üç kenarı, 100 eşit birime ayrılır. Fakat çalışmalarda seçilen bölgeyi daha belirgin olarak gösterebilmek için, üçgen diyagramda bileşenleri gösteren kenarlar, kullandıkları oranlara yakın noktalarda alınır. Üçgen üzerinde bileşenler, bir yöne doğru artarlar. Bu artan yön de, diyagram üzerinde ok işaretleri ile gösterilir.

AB çizgisinde, **B** noktasına doğru ilerlerken, **AB** sisteminde artan konsantrasyonlarda **B** bulunur. **A** miktarı gittikçe azalır.

BC çizgisi üzerinde **C** noktasına doğru ilerlerken **B** ve **C** içeren sistemde azalan **B** miktarına karşın **C** miktarı artmaktadır.

AC çizgisi üzerinde **A** noktasına yaklaşırken, **A** miktarı arttıkça, **C** miktarı azalmaktadır.

Örneğin, **AB** çizgisi üzerinde işaretlenen **y** noktası % 50 **A** ve % 50 **B** içerir. **BC** çizgisi üzerinde işaretlenen **z** noktası ise % 25 **B** ve % 75 **C** içerir.

* Üçgen içinde kalan alan **A**, **B** ve **C** bileşenlerinin çeşitli bileşimlerini verir.

Örneğin, **x** noktasındaki sistem şu şekilde gösterilir:

B köşesinin karşısına gelen **AC** çizgisi, **A** ve **C** bileşenlerini içeren sistemi gösterir. **AC** çizgisine paralel olarak çizilen çizgiler **B=0**'dan başlayarak artan **B** yüzdelerini gösterir; ve **B** noktasında %100 **B** içerir. **AC** çizgisine paralel olan ve **x** noktasını kesen çizgide **B** %50'dir. %50 **A** ve **C** içerir, **x** noktası, %30 **C**'ye eşit olan çizgi üzerindedir. O halde, **A** konsantrasyonu:

$$A = 100 - (B + C) ; A = 100 - (50 + 30) = 20$$

%20 olarak bulunur.

Üçgen diyagram üzerinden de **A**'nın %'si bulunabilir. **BC** çizgisine paralel, **A** köşesine doğru çizgiler çizelim. **x** noktasını kestiği yerdeki çizgi, %20'yi göstermektedir.

O halde "**x**" noktasının bileşimi:

A	B	C
% 20	% 50	% 30

Toplam ise % 100 olmaktadır.

* Üçgenin bir köşesini, karşı kenarına birleştiren çizgi üzerinde yer alan tüm sistemler, iki bileşenin sabit oranlardaki karışımlarını verir.

Eğer bir köşeden karşı kenara bir çizgi çizilmişse, örneğin **CD** çizgisi, bu çizgi üzerinde gösterilen bütün sistemlerde iki bileşenin (şekildeki **E** ve **F** sistemleri) yani **A** ve **B**'nin oranı sabittir. **A** ve **B** karışımına artan miktarlarda **C**'nin eklenmesi **C** köşesine yani % 100 **C**'ye yaklaşan sistemler oluşturur.

Kısaca, bu çizgi üzerinde, A ve B oranları sabit olup, C bileşeni ise C köşesine doğru C köşesinde %100 olacak şekilde artar.

A = 5 g ve B = 15 g olan "A – B" ikili sistemine eklenen üçüncü komponent C'nin etkisi, Tablo 4'de gösterilmiştir.

Tablo 4. A (5 g) ve B (15 g) içeren ikili bir sisteme üçüncü bir komponent (C) eklenmesinin etkisi.

Eklenen C komponentinin ağırlığı (g)	Final sistem			A'nın B'ye Oranı	Sistemin üçgen diyagramdaki yeri
	Komponent	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)		
10,0	A	5,0	16,67	1:3	E noktası
	B	15,0	50,00		
	C	10,0	33,33		
100,0	A	5,0	4,17	1:3	F noktası
	B	15,0	12,50		
	C	100,0	83,33		
1000,0	A	5,0	0,49	1:3	G noktası
	B	15,0	1,47		
	C	1000,0	98,04		

Örnek: E noktası ile temsil edilen sistemin % bileşiminin saptanması:

$$5 + 15 + 10 = 30$$

$$\begin{array}{r} \%A: 30 \quad 5 \\ \hline 100 \quad x \\ x = \frac{100 \times 5}{30} = 16,67 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} \%B: 30 \quad 15 \\ \hline 100 \quad x \\ x = \frac{100 \times 15}{30} = 50,00 \end{array}$$

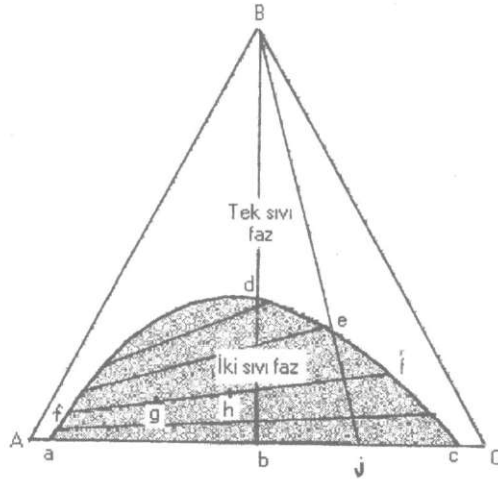
$$\begin{array}{r} \%C: 30 \quad 10 \\ \hline 100 \quad x \\ x = \frac{100 \times 10}{30} = 33,33 \end{array}$$

O halde E sistemi, %16,67 A, %50 B ve %33,33 C komponentinden oluşur.

Bir çift kısmen karışabilen sıvıları içeren üçlü sistemler: Su ve benzen, belirli bir noktaya kadar birbiriyile karışır. Bunun için ikisinin karışımı 2 fazlı sistemleri oluşturur.

İki fazlı, "su-benzen", sisteminin ağır olan fazı, benzolle doymuş olan su; hafif olan fazı ise, su ile doymuş olan benzendir.

Alkol ise, hem benzen, hem de su ile tamamen karışır. Benzen-su iki fazlı sistemine yeterli miktarda alkol ilavesinin, her üç bileşenin de karıştığı tek bir sıvı faz oluşturduğu düşünülebilir. Burada alkolün etkisi, ikili fenol su sistemindeki sıcaklığın etkisi gibidir. Sıcaklık arttıkça fenol-su sistemi tamamen karışıp tek bir faz oluşturmaktadır. Fenol-su sisteminde, sıcaklık etkisiyle; benzen-su sisteminde ise çözücü (solvent) etkisiyle aynı sonuca ulaşılmıştır. Moleküllerarası kohezyon kuvvetleri, ısı ile ya da çözücüler ile azaltılır.



Şekil 7. Bir çifti kısmen karışabilen üç sıvıdan oluşan bir sistemin faz diyagramı

Şekildeki A, B ve C noktalarının sırasıyla su-alkol-benzen olduğunu düşünelim. AC, ikili A ve C bileşenlerinin karışımını gösterir. Küçük a ve küçük c noktaları ise sırasıyla C'nin A içinde ve A'nın C içinde, kullanılan sıcaklıktaki çözünürlük sınırlarını gösterir. "afdeic eğrisi" ikili faz bölgesinin sınırlarını gösterir ve binodal eğri "binodal curve" ya da kısaca "binodal"

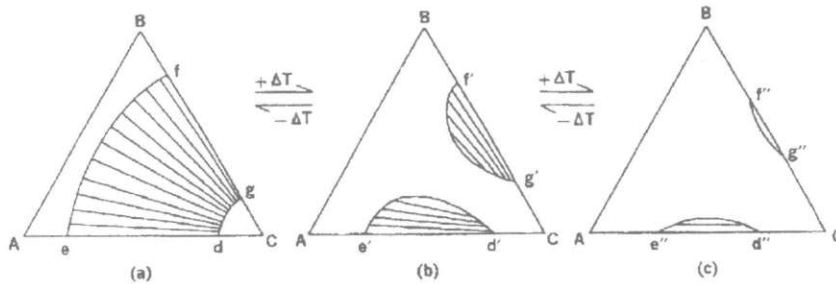
olarak bilinir. Üçgenin geri kalan kısmı tek sıvı faz içerir. Binodal eğrideki bağlayıcı çizgilerin, ikili sistemlerin iki fazlı bölgelerinde olduğu gibi **AC** taban çizgisine paralel olması gerekmez. Ayrıca bu bağlayıcı çizgilerin yönü, üçüncü bileşenin, diğer iki bileşen içindeki rölatif çözünürlüklerine dayanır.

Daha önce anlatılan bağlayıcı çizgi "tie line" özellikleri buraya da uygulanır. "fi" bağlayıcı çizgisi üzerindeki g ve h sistemlerinin 2 fazdan oluşan bileşimleri vardır. Örneğin g sistemi dengeye geldikten sonra iki faza (f ve i fazlarına) ayrılır. Ağırlık üzerinden f fazının i fazına oranı, gi:fg şeklinde verilir. h karışımı, bağlayıcı çizgi boyunca yarı yoldur. Bu, denge halinde iki fazı eşit ağırlıkta içerecektir.

Şekilde gösterilen faz diyagramında, **B** bileşenin, **A** ve **C** (50:50) karışımına ilavesinin **d** noktasında bir faz değişimi oluşturduğunu; ikili sıvı sistemden tekli sıvı sisteme dönüştüğünü görürüz. Ayrıca **j** noktasında [**A**:**C** (25:75)] **B** ilavesi, **e** noktasında faz değiştirir. **dB** ve **eB** üzerindeki bütün karışımlar tek fazlı sistemlerdir.

İki ya da üç çift kısmen karışabilen sıvıları içeren üçlü sistemler: Bir çift kısmen karışan sıvıları içeren üçlü sistemlere uygulanan kurallar burada da geçerlidir.

İki çift kısmen karışabilen sıvılarda, 2 binodal eğri vardır.



Şekil 8. Kısmen karışabilen iki sıvı çifti içeren bir sistemin binodal eğrileri üzerine sıcaklık değişiminin etkisi.

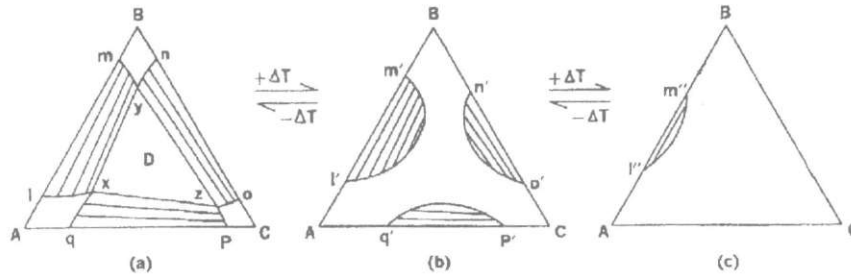
İki çift kısmen karışabilen sıvı sisteminde binodal eğrilere sıcaklık değişimlerinin etkisi.

Şekil 8.b'de görüldüğü gibi A ve C ve aynı zamanda B ve C kısmen karışabilir. Kullanılan sıcaklıkta A ve B tamamen karışabilir. Sıcaklık artışı, genellikle, binodal eğri bölgelerini azaltır ve belki görülmemelerine yol açar (Şekil 8.c).

Sıcaklık düştükçe, binodal eğriler genişler ve yeteri kadar düşük bir sıcaklıkta, karışmayan tek bir band (kuşak) şekline dönüşür (Şekil 8.a).

Bağlayıcı çizgiler (tie lines), bu bölgede halen vardır ve mevcut kurallar buraya da uygulanabilir.

“Üç çift kısmen karışabilen sıvıları içeren sistemler”: Üç binodal eğri birleştiğinde, orta bölgede, denge halindeki üç konjuge sıvı faz yer alır. Bu D bölgesi üçgendir ve $F = 0$ 'dır. Bu bölgedeki bütün sistemlerin bileşimleri, xyz noktaları ile gösterilen 3 konjuge sıvı fazdan oluşur.



Şekil 9. Kısmen karışabilen üç sıvı çifti içeren bir sistemin binodal eğrileri üzerine sıcaklık değişiminin etkisi.

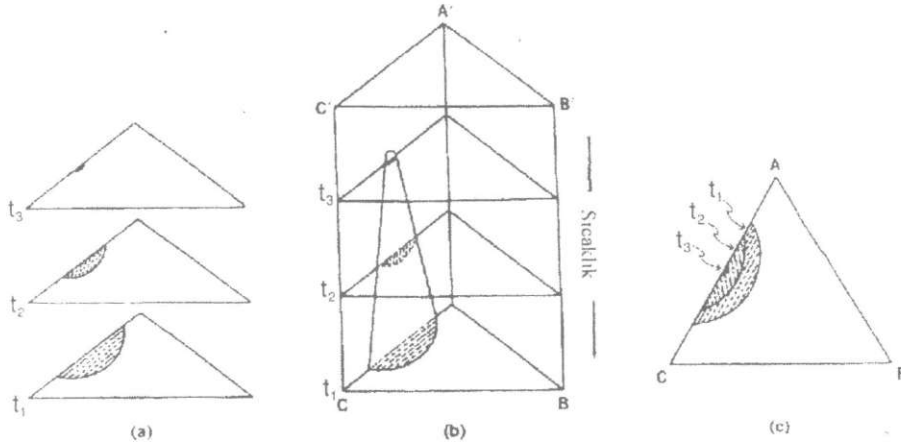
Sıcaklığın üçlü sistemlere etkisi: Sıcaklıktaki değişimler, binodal eğri ile çevrili olan karışmayan alanı değiştirir.

Genellikle sıcaklık artıktıkça binodal alan azalır, ve karışabilirlik fazlaşır. Belli bir sıcaklığa yükselince binodal alan tamamen kaybolur, ve tam bir karışabilirlik sağlanır.

Üç bileşenli sistemlerin faz dengesine sıcaklığın etkisini incelemek için genellikle üçgen prizma kullanılır.

Üçgenin herbir köşesi, 3 komponentten birini, prizma yüksekliği ise sıcaklığı simgeler.

Şekil 10, üç bileşenli, üç çift kısmen karışabilen sıvı fazı içeren sistemlere sıcaklığın etkisini gösteriyor. Sıcaklık yükseldikçe karışmayan alan azalır, geri kalan alan, tek sıvı fazdan oluşur.



Şekil 10. Sıcaklık değişimleri ile binodal eğrilerin değişimi.

(a): t₁, t₂ ve t₃ sıcaklıklarında üçgen diyagramdaki eğriler.

(b): Sıcaklık artışıyla diyagramların üç boyutlu gösterilişi.

(c): b'nin üstten görünüşü.

2.5. Faz Diyagramlarının Farmasötik Sistemlere Uygulanışı

Faz Diyagramları,

* İki ve üç bileşenli farmasötik sistemlerin çözünürleştirilmesinde,

* Mikrokapsül, nanokapsül ve emülsiyon tipi sistemlerin formülasyonunda, stabilite çalışmalarında ve biyolojik etkinliğin incelenmesinde,

uygulanır. Örnek olarak şunları sayabiliriz:

* İki ya da üç bileşenli sistemlerin kısmen ya da tamamen çözündüğü konsantrasyonun bulunmasında yararlıdır. Örneğin, iki bileşenli sistemlerden “fenol-su”, “timol-salol”, “kafur-salol”ün tamamen karıştığı (çözündüğü) konsantrasyonların saptanmasında, faz diyagramlarından yararlanılır.

* Farmasotik ilaç şekillerinden olan mikrokapsül ve nanokapsüllerin koaservasyon yöntemiyle hazırlanışlarında en uygun faz ayrışmasının başladığı konsantrasyonun saptanmasında yararlanılır.

* Aromatik suların esanslardan hazırlanmalarında, yüzey etken maddeler yardımıyla esansların sudaki çözünürlükleri artırılır. Çözünürlüğün arttığı konsantrasyonların saptanması ise faz diyagramları üzerinden yapılır.

* Emülsiyon sistemlerinde, yağ-su-emülgatör sisteminin en uygun ve en dayanıklı emülsiyon verdiği konsantrasyonları, yine üçgen faz diyagramı ile gösterilebilir ve diyagramdan saptanabilir.

* Faz diyagramları, emülsiyonların formülasyon ve kontrol çalışmalarının yanısıra, kremalaşma ya da faz ayrışması şeklinde emülsiyonlarda görülen instabil olduğu alanın saptanmasında ve önlenmesinde yararlıdır.

* İlaç şekillerinin biyolojik etkinliğindeki değişmelerde, faz diyagramları üzerinden seçilen bölgelerde çalışılabilir. Çözelti ve emülsiyon şeklindeki ilaç şekillerinin, üçgen faz diyagramları üzerinde seçilen belirli konsantrasyonlarının canlılara uygulanması sonucu elde edilen kan düzeyleri ile bölgeler arasında ilişki kurularak en etkili olan bölge seçilebilir.

* Yağda çözünen A ve D vitaminlerinin, hidrofilik yüzey etken madde olan Tween’ler ile suda dayanıklı dispersiyonlarının hazırlanmasında en uygun konsantrasyonların saptanmasında üçgen diyagramdan yararlanılır.

* Yağda çözünen K ve E vitaminlerinin Tweenler ile çözündürülüp parenteral çözeltilerinin hazırlanmasında yine en uygun konsantrasyonlar, üçgen faz diyagramları üzerinde saptanabilir.

* Koaservasyon yöntemiyle “mikrokapsül” hazırlanmasında jelatin süksinatın sudaki çözeltisi üzerine koaservasyon ajanı olarak sodyum sülfat eklenir, en uygun faz ayrışmasının görüldüğü bölge saptanır. Koaservat oluşumunun görüldüğü noktalar kendi aralarında birleştirilerek koaservasyon eğrileri çizilir.

Koaservasyon yöntemiyle “nanokapsül” hazırlanmasında; Jelatin, su ve sodyum sülfat sisteminde yine sodyum sülfat koaservasyon ajanıdır ve yine üçgen faz diyagramında oluşturulan koaservasyon eğrisinin ilgili en uygun alanında çalışılır.

BÖLÜM 3

MOLEKÜLLER ARASINDAKİ BAĞLAYICI KUVVETLER¹

Gaz, katı ve sıvılarda, gaz, katı ve sıvı moleküllerini birarada tutan, moleküllerarası kuvvetlerdir.

Farmasotik sistemler ile çalışırken moleküllerarası kuvvetlerin bilinmesi, anlaşılması önemlidir.

3.1. Kohezyon ve Adhezyon

Kohezyon: Aynı cins moleküller arasında oluşan moleküllerarası çekim kuvvetleridir.

Adhezyon: Farklı cins moleküller arasında oluşan moleküllerarası çekim kuvvetleridir.

Bu kuvvetler hakkında bilgi sahibi olmak, yalnızca, gaz, katı ve sıvıların özelliklerinin anlaşılmasında değil, bunların yanısıra yüzeylerarası olaylarda, süspansiyonların flokülasyonunda, emülsiyonların stabilizasyonunda, kapsülle-re fazların doldurulmasında ve granüllerin tablet şeklinde basımlarında önemlidir.

3.2. İtme ve Çekme Kuvvetleri

Moleküllerin birbirleriyle etkileşmelerinde hem itme, hem de çekme kuvvetleri rol oynar.

İki molekül birbirine yakın olacak şekilde biraraya getirilirse, her iki moleküldeki zıt yüklerin, benzer yüklerden daha fazla olarak molekülleri birbirine yaklaştırması, bir molekülün diğerine çekilmesiyle sonuçlanır.

Eğer moleküller, birbirlerine çok yakın olacak şekilde biraraya getirilirse, dış yük bulutları birbiriyle temas eder ve moleküllerin her biri diğerini iter.

Çekme kuvvetleri, molekülleri birarada tutabilmek için gereklidir.

İtme kuvvetleri ise, moleküllerin birbiri içine girmemesi ve birinin diğerini yok etmemesi için gereklidir.

Moelwyn-Hughes, insanlar arasındaki davranışlar ile moleküler olaylar arasındaki benzerliği işaret eder. İnsanlar sadakat çatışmalarından nasıl etkilenirse, moleküler davranışlar da itme ve çekme kuvvetlerinden etkilenir.

İtme, moleküllerin elektronik bulutlarının birbiri içine girmesinden dolayıdır ve moleküller arasındaki uzaklığın kısılmasıyla üssel olarak artar. Belirli bir denge mesafesi içinde, ki yaklaşık 3 ya da 4 angströmlük bir mesafe içinde ($\sim 3-4 \text{ \AA}$), itme ve çekme kuvvetleri eşittir. Bu pozisyonda, iki molekülün potansiyel enerjisi minimumdur ve sistem en stabil durumdadır. Bu minimum potansiyel enerji, yalnız moleküllere değil, aynı zamanda atomlara ve büyük nesnelere de uygulanır, minimum potansiyel enerji olduğunda maksimum stabilite görülür.

Moleküllerarası çekme kuvvetlerinin çeşitli tipleri vardır:

3.3. Hidrojen Bağları

Bağ enerjisi: 2-7 kcal/mol

Hidrojen bağı ya da hidrojen köprüsü olarak tanınır. Bu bağ, hidrojen atomu içeren molekül ile kuvvetli elektronegatif atom arasında ya da elektronegatif atomu içeren molekül arasında görülür.

O—H...O

C—H...O

O—H...N

N—H...O

F—H...F

Hidrojen atomunun küçük olması ve büyük elektrostatik alanı nedeniyle, elektronegatif atomun yakınına gidebilir ve elektrostatik tipte bir bağ oluşumu meydana gelir. Bu tip bağ, buzda, suda ve hidrojen flüorür (HF)'de vardır.

Hidrojen flüorür, buhar halindeyken altı kadar molekülün hidrojen bağı ile bağlandığı polimerler halindedir. Buzda ise, oksijen atomu merkezde ve dört köşede hidrojen atomu yer alarak üç boyutlu gevşek dizilişler halinde bir yapı gösterir. Buz suya dönüştüğünde hidrojen köprülerinin altıda biri bozulur. Buhar haline dönüştüğünde ise hidrojen köprülerinin tümü bozulur.

3.4. İyonik Bağlar

Bağ enerjisi: ~1-10 kcal/mol

* **İyon-indüklenmiş dipol etkileşmesi:** Nonpolar moleküller ve iyonlar arasındaki çekim kuvvetleridir. Bir iyon, yük dağılımı olmayan (polar olmayan) bir molekül üzerinde "dipol momentini"* oluşturuyorsa, burada bu tip bir etkileşme var demektir. İyodun, çözünmesi için KI eklenen çözeltisinde potasyum iyodür kompleksinin oluşması bu kapsama girer.



* **İyon-Dipol Etkileşmesi:** Bu tip etkileşime, iyonize kristal maddelerin suda çözünmesinde (suda ise hidrasyon, sudan başka çözücüde ise solvasyon) görülür. Katyon, dipolar su moleküllerinin, nispeten negatif olan oksijen atomunu, anyon da, hidrojen atomlarını çeker.

* Eğer ortaklaşan elektronlar % 50 - % 50 kullanılırsa bu tür moleküllerde + ve - yük merkezleri aynı yerdedir. Eğer kutuplaşma olursa polar moleküller oluşur ve molekülde dipol momentini bulunur, + ve - yük arasındaki uzaklık d ile gösterilirse mevcut q yükü ile d'nin çarpımı, dipol momentini olarak bilinir. $\mu = q.d$.

3.5. Van der Waals Kuvvetleri

Bağ enerjisi: ~1–10 kcal/mol

Nötral ve kimyasal yönden doymuş moleküller arasındaki elektriksel etkileşmelerden doğan kısa mesafeli çekim kuvvetlerine denir. Yüzey ve yüzeylerarası olaylarda etkili kuvvetlerdir.

Van der Waals kuvvetleri: Bu terim, sıklıkla yerini bulmadan kullanılır. Üç dipolar kuvvetler olan Keesom, Debye ve London, van der Waals kuvvetleri olarak isimlendirilmiştir.

* **Dipol–dipol etkileşmesi = oryantasyon etki = Keesom kuvveti:** Sürekli dipol olan bir molekülün + ucu, yine sürekli dipol olan diğer bir molekülün – ucuna yakın olma eğilimindedir. Burada oluşan çekim, moleküllerin büyük bir grubunda rastlanan ve zayıf çekim kuvvetleri olan bu tip çekim kuvvetleridir.

* **Dipol–indüklenmiş dipol etkileşmesi = İndüksiyon etkisi = Debye kuvveti:** Sürekli dipol olan moleküller, kolayca polarize olabilen nonpolar moleküllerde indüksiyon yolu ile bir elektriksel dipol oluşturma yeteneğindedirler. Böyle oluşan etkileşimlere denir.

* **İndüklenmiş dipol – indüklenmiş dipol etkileşmesi = dispersiyon etkisi = London kuvveti:** Nonpolar moleküller, biri diğeri üzerinde indüklenmiş dipol-indüklenmiş dipol yoluyla polarite (kutupluluk) oluşturabilir. Nonpolar moleküller arasındaki zayıf elektrostatik kuvvet olan London kuvveti, ilk kez 1930’da London tarafından tanınmıştır.

BÖLÜM 4

YÜZEY VE YÜZEYLERARASI OLAYLAR^{3,5-10}

4.1. Yüzeyletaraşı Faz (Arafaz)

İki faz arasındaki sınıra "yüzeyletaraşı faz" ya da arafaz "interfaces" denir. Arafazı oluşturan moleküllerin özellikleri, her iki anafazı oluşturan moleküllerin özelliklerinden yeterince farklıdır. Yanyana olan iki fazın, katı, sıvı ve gaz oluşuna göre çeşitli arafazlar oluşabilir.

Yüzeyletaraşı faz, "arayüzey" olarak da ifade edilebilmektedir.

Tablo 5. Arafazların sınıflandırılması.

Fazlar	Arafazların tipi	Örnek
gaz/gaz	arafaz yoktur	
gaz/sıvı	sıvı yüzey	* Atmosfere açık bırakılan sıvı
gaz/katı	katı yüzey	* Masanın yüzeyi
sıvı/sıvı	sıvı-sıvı arafazı	* Emülsiyon
katı/sıvı	katı-sıvı arafazı	* Süspansiyon
katı/katı	katı-katı arafazı	* Birbiriyle temasta olan toz partikülleri.

Kolaylık olması bakımından başlıca 2 grupta toplanabilir:

- * sıvı arafazları
- * katı arafazları

Sıvı arafazında: gaz/sıvı ve sıvı/sıvı arafazları incelenir.

Katı arafazında: gaz/katı ve sıvı/katı arafazları incelenir.

Yüzey terimi, gaz/katı, gaz/sıvı arafazından sözederken kullanılır. Ancak, her yüzeyin bir arayüzey olduğu unutulmamalıdır. Örneğın bir masa yüzeyi, üzerindeki atmosfer ile bir gaz-katı arafazı oluşturur. Bir yağmur damlasının yüzeyi, gaz-sıvı arafazıdır.

Katı-katı arafazları, eczacılıkta, pratik öneme sahiptir. Örneğın, granüller arasındaki adhezyon kuvveti, tabakalı tabletlerin hazırlanışı ve partiküllerin akıcılığı, bu etkileşmeye birkaç örnektir.

Toz partikülleri küçültülürse, yüzey alanları çok büyüyeceğinden kohezyon çekim kuvvetleri artar. Partiküllerin bu çekim artışı partiküllerin topaklanmasına neden olur. Topaklar halindeki tozun akışı ise azalır.

Yüzeylerarası olayların önemi: Yüzeylerarası olaylar, farmasötik alanda önem taşımaktadır.

- * Etken maddelerin katı yüzeyleri üzerine adsorpsiyonu, yüzeysel bir olaydır. Bazı maddeler, adsorban özellikte olabilirler ve formülasyona girdiklerinde etken maddenin absorpsiyonunu artırır ya da azaltırlar.
- * Biyolojik membranlardan moleküllerin penetrasyonunda önem taşırlar.
- * Emülsiyonların formülasyonunda ve stabilitesinde rol oynarlar.
- * Süspansiyonların formülasyonunda ve stabilitesinde rol oynarlar.
- * Akciğer alveollerinin içini kaplayan yüzey etken bir maddenin yüzeylerarası özellikleri, bu organın görevini yerine getirmesinde rol oynar.

4.2. Yüzeylerarasının Elektriksel Özellikleri

Bir sıvı ortamda dağılmış partiküller elektrik yükü taşır. Bu yük, başlıca üç yolla kazanılmış olabilir:

1. Çözeltideki iyonların seçici adsorpsiyonu sonucu kazanılmış olabilir. Bu iyon, çözeltiye ilave edilmiş olabilir ya da ortam saf su ise, hidronyum ve hidroksil iyonları olabilir. Suda dağılmış partiküller tercihen hidroksil iyonlarını adsorbe ederek negatif elektrik yükü ile yüklenmiş olurlar.
2. Partikül yüzeyindeki iyonize grupların (örneğin $-\text{COOH}$ gibi) iyonizasyonu sonucu kazanılmış olabilir.

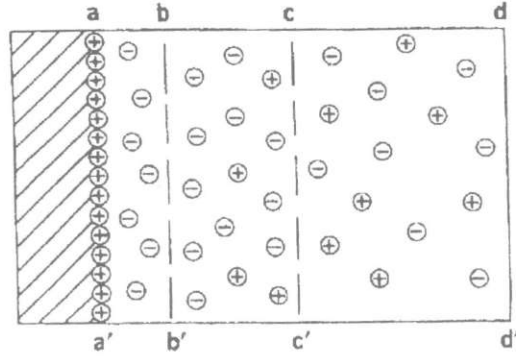
Bu durumda total yük, pH'nın bir fonksiyonudur.

3. Daha az rastlanan bu durumda, dispersiyon ortamı ile partikül arasındaki dielektrik sabiti farkı sonucu kazanılan yük söz konusudur.

Elektriksel Çift Tabaka: Bir elektrolitin sulu çözeltisi gibi, iyonlar içeren polar bir çözelti ve bunun içinde dağılmış bir katı düşünelim. Bu katı yüzeyinin, ortamdaki pozitif yüklü bazı katyonları adsorpladığı ve dolayısıyla pozitif yükle yüklendiğini varsayalım. Çözeltide, şimdi, geriye kalan katyonlar ile tüm anyonlar bulunmaktadır. Bu anyonlar, pozitif yüklü yüzeydeki elektriksel kuvvetlerle yüzeye çekilir. [Bu olay, başlangıçta, tamamlanmış olan katyon adsorpsiyonundan sonra, daha fazla katyonun yaklaşmasını durdurur.] Bu elektrik yüklerine ilaveten, termal hareket de çözeltideki bütün iyonların eşit dağılımına yardımcı olur.

Sonuçta bir denge kurulur. Yüzeyden belirli bir mesafede anyon ve katyonların konsantrasyonu eşit olur. Elektriksel olarak nötraldir. Anyon ve katyonların eşit olmayan dağılım bölgelerinin var olmasına rağmen sistemin bir bütün olarak nötral olduğu hatırlanmalıdır.

Bu durum, şekilde görülmektedir.



Şekil 11. İki fazın ara yüzeyinde iyon dağılımını gösteren elektriksel çift tabaka. Sistem bir bütün olarak elektrikçe nötrdür.

aa', katı yüzeyidir. Adsorplanan iyonlar yüzeyi pozitif elektrik ile yüklemiştir. Bu iyonlar potansiyel belirleyici iyonlar adını alır. Bu yüzey tabakasının hemen yanında yer alan bölge, çözücü molekülleri ile negatif iyonların birlikte bulunduğu yüzeye sıkıca bağlanmış tabakayı oluşturur. Bu bölge şekilde bb' ile veriliyor. Potansiyel belirleyici iyonların karşıtı elektrik yükü ile yüklü olan buradaki iyonlar, zıt (karşıt) iyonlar olarak bilinir. Çözücü moleküllerinin ve zıt iyonların çekim derecesi, eğer yüzey, sıvıya göre hareket ederse kayma yüzeyi (shear plane), gerçek yüzey olan aa' den ziyade bb' olacak şekildedir.

bb' ve cc' sınırları arasında negatif iyonların fazlalığı vardır. bb' de potansiyel hala pozitifdir. Katı yüzeye adsorplanmış katyon sayısı, yine yüzeye sıkıca bağlanmış anyon miktarından fazladır. cc' den sonraki bölgede iyon dağılımı tekdüzedir ve elektrikçe nötr bölgedir.

Bu nedenle, yüzeyler arasında yani katı-sıvı arayüzeyinde elektrik dağılımı, elektrik yüklü bir çift tabakaya eşittir. 1. tabaka, aa' – bb' arası, ve sıkıca bağlıdır. "Sıkıca bağlı tabaka" veya "kayma tabakası" olarak adlandırılır. 2. tabaka: bb' – cc' arası olup, daha difüze bir tabakadır. Bu da "difüze tabaka"

olarak adlandırılır. İki birlikte "difüze çift tabaka" olarak bilinir ve aa' – cc' arasında uzanır.

Nernst ve Zeta Potansiyel: Nernst potansiyeli, "E" ile ve Zeta potansiyel ise "ζ" ile gösterilir.

Katı yüzeyindeki potansiyel, potansiyel belirleyici iyonla bağlı olarak elektrotermodinamik veya Nernst potansiyeli adını alır.

Nernst potansiyeli = Elektrotermodinamik potansiyel: Çözeltinin elektrikçe nötral bölgesi ile partikül yüzeyi arasındaki potansiyel farkıdır.

Zeta potansiyeli = Elektrokinetik potansiyel: Yüzeyle sıkıca bağlı tabaka yüzeyi yani kayma tabakası yüzeyi ile, çözeltinin elektrikçe nötral bölgesi arasındaki potansiyel farkıdır.

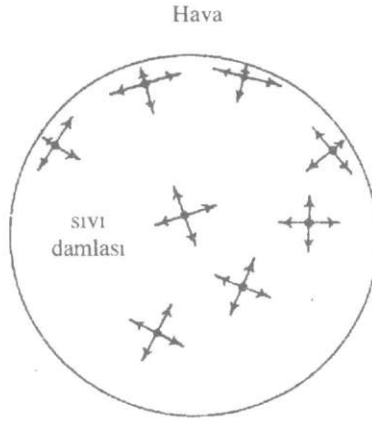
Zeta Potansiyeli, dispers sistemlerin stabilitesinde pratik uygulamaya sahiptir. Kullanılan sisteme dayalı olarak eğer zeta potansiyel, belli bir değerin altına düşürülürse, çekme kuvvetleri, itme kuvvetlerden üstün gelir ve partiküller bir araya gelir. Bu olay, flokülasyon olarak bilinir.

Bütün pratik yaklaşımlarda, bu tabaka, partikülün bir parçası olarak düşünülür. Monodispers bir sistem elde etmek üzere partiküllerin birbirini itebilmesi için zeta potansiyelinin yeterli olması gerekir. Bu kritik değer her süspansiyon için özeldir.

Zeta potansiyeli ölçülebilir ve süspansiyonun stabilitesi hakkında bir fikir verebilir. Ölçüm, "Zetametre" denilen aletler yardımıyla yapılır.

4.3. Yüzey ve Yüzeylerarası Gerilimi Ölçme Yöntemleri

Havada asılı (süspande olmuş) bir sıvı damlası düşünelim.



Şekil 12. Sıvı kütlesi içindeki moleküler kuvvetlere kıyasla, sıvı yüzeyindeki moleküller üzerindeki eşit olmayan çekim kuvvetlerinin gösterilişi.

Bu sıvı damlasında, sıvı kütlesi içindeki moleküller, bütün yönlerde diğer moleküller tarafından çevrilmiş ve her yönden eşit çekim kuvvetleri etkisi altındadır. Bu kuvvetler; kohezyon çekim kuvvetleridir. Diğer taraftan, yüzeydeki yani gaz/sıvı arafazındaki moleküller ile altlarındaki ve yanlarındaki sıvı molekülleri arasında kohezyon çekim kuvvetleri vardır. Yine bu yüzeydeki sıvı molekülleri ile ara fazın diğer fazını oluşturan gaz molekülleri arasında adhezyon çekim kuvvetleri mevcuttur. Gaz/sıvı arafazı olduğu için adhesif çekim kuvveti küçüktür.

Sıvı yüzeyindeki bir molekül alınır, gaz fazındaki birim hacimdeki molekül sayısı, sıvı fazdakinden çok daha az olduğundan, diğer bir ifadeyle çekim eşit olmadığından molekül sıvının içine doğru çekilir yani içeri doğru çeken bir kuvvet meydana gelir ve sıvının yüzeyi en küçük değeri alacak şekilde gergin bir zar şeklini alır. Bu kuvvet, yüzeyin içeri doğru çekilmesine ve suyun damla şeklini almasına neden olan kuvvettir. Buna “yüzey gerilim” denir. Damlacığın küre şeklini alması, sıvı moleküllerinin mümkün olan en küçük

yüzeye sahip olacak şekilde serbest yüzey enerjilerini azaltmak istemelerindedir. Dış yüzeyde serbest enerji bulunmaktadır. Dış enerjiyi küçülterek daha dengeli bir duruma geçiş olacaktır. Bir molekülün bir sıvı yüzeyinde kalış süresi 10^{-6} saniyedir. Bu sürenin sonunda geri döner. Sıvı kütlelerinin şekli, kendisine tesir eden her çeşit kuvvetlerin bir sonucudur. Maddede bulunan “yüzey serbest enerjisi” ise, içeri doğru gitmek isteyen molekülleri, tekrar yüzeye getirmek için yapılan işe eşittir. Sıvı damlaları, bir küre şeklini almaya meyillidir. Zira bir küre, birim hacimdeki en küçük yüzey alanına sahiptir.

Yüzey gerilim: Yüzeye paralel olarak uygulanması gereken birim uzunluktaki kuvvettir.

Böylece, içe doğru çekilişe zıt bir denge kurulur.

Yüzey gerilim, bir kıyı kayalığının tepe kenarından aşağıya sallandırılan ve ucunda bir nesne bulunan bir ipi, kayalık üstünde tutan bir kişinin, bu ipi çekerek kayalığın tepe kenarından uzaklaştığı bir duruma benzetilebilir.

Yüzeylerarası gerilim: İki komponentli bir sistem, iki sıvı faza ayrıldığında, yüzeylerarası bir bölge oluşur. Bu bölgedeki moleküller, dengesiz çekim kuvvetlerinin etkisi altındadır. Bu durum, aynı yüzey geriliminde olduğu gibi yüzeylerarasında bir gerilime yol açar.

Herbir sıvının, kendi içindeki molekülleri, kohezyon çekim kuvvetlerinin, arayüzeydeki moleküller ise adhezyon çekim kuvvetlerinin etkisi altındadır. Adhezyon ve kohezyon çekim kuvvetleri farklı değerlerde olduğundan arayüzeydeki moleküller, dengesiz çekim kuvvetlerinin etkisi altında bulunur ve bu da ara yüzeyin gerilmesine neden olur.

Yüzeylerarası gerilim, birbiri ile karışmayan iki sıvı arasında mevcut olan ara fazda birim uzunluğa düşen kuvvet olarak tanımlanabilir.

Yüzey gerilim gibi, simgesi “ γ ” ve birimi din/cm 'dir.

Yüzeylerarası gerilim, yüzey geriliminden daha düşük bir değerdedir. Nedeni ise iki sıvı fazın oluşturduğu arafazdaki adhezif kuvvetlerin; sıvı ve gaz arasındaki adhezif kuvvetlerden daha büyük olmasıdır. Dengeleyici kuvvet, sıvı-sıvı arafazında, gaz-sıvı arafazında olduğundan daha küçük olduğu için yüzeylerarası gerilim de düşüktür.

Eğer iki sıvı tamamen karışabiliyorsa, aralarında yüzeylerarası gerilim yok demektir. Tablo 6'da bazı maddelerin yüzey ve yüzeylerarası gerilim değerleri görülüyor.

Yüzey gerilim için verilen bir başka tanım: Yüzeyin 1cm^2 artırılması için birim uzunluğa uygulanan kuvvettir.*

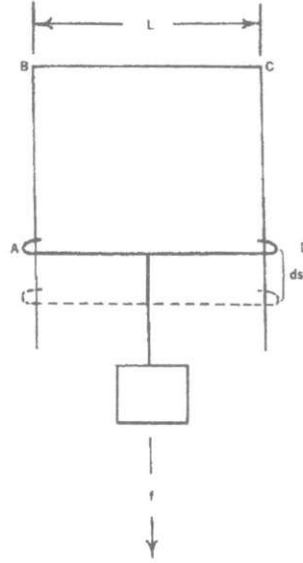
Yüzey gerilimin simgesi “ γ ” (gama) olup, birimi, cgs sistemine göre din/cm , SI sistemine göre mN/m ($\text{miliNewtonmetre}^{-1}$) dir.

Tablo 6. Yüzey gerilim ve yüzeylerarası gerilim (suya karşı) 20°C 'de.

Madde	Yüzey gerilim (din/cm)	Madde	Yüzeylerarası gerilim (din/cm)
Su	72.8	Civa	375
Zeytinyağı	35.8	Zeytinyağı	22.9
Oleik asit	32.5	Oleik asit	15.6
Kloroform	27.1	Kloroform	32.8

Yüzey gerilim, deneysel olarak Şekil 13'deki aygıtla gösterilebilir.

* **Kuvvet:** Bir cismin üzerine tesir eden bileşke kuvvet olup, o cismin momentumuna eşittir. Kuvvetin sembolü “F” olup, birimi Newton'dur (N).
1 Newton: $1\text{ kg}'\text{lik}$ kütleyle 1 m/s^2 'lik ivme veren kuvvettir.



Şekil 13. Yüzey gerilimin prensibini göstermek için kullanılan aygıt.

Yüzey gerilimin prensibi: Üç kenarlı, tel bir çerçeveye, hareket edebilen bir çubuk bağlanır. Çerçeve üzerine sabun çözeltisi konup, ABCD alanı üzerinde bir sabun filmi oluşturulur. Bu film, bir f kuvveti uygulanarak uzatılabilir, yani gerilebilir. f kuvveti, yüzey gerilimin aksine alanı genişletir. Uygulanan bu f kuvveti; hareket edebilen çubuğa asılı bir kütle gibi olup, sabun filminin yüzey gerilimine karşı hareket eder. Bu f kuvveti kaldırıldığında, ABCD'yi kaplayan sabun filmi, tekrar ilk alanını alır. O halde filmi oluşturan çözeltinin “yüzey gerilimi”, bu filmi kırmak için gerekli f kuvvetinin ve hareketli çubuğun uzunluğunun bir fonksiyonudur. Film, çubuğun iki kenarı ile de temasta olduğu için uzunluk $2L$ alınır.

Sabun filmi, iki, sıvı/gaz yüzeylerarasına sahip olduğundan (biri, kağıt düzleminin üstünde, diğeri de kağıt düzleminin altında) temas eden toplam uzunluk gerçekte çubuğun uzunluğunun iki katına eşittir.

$$\gamma = f_b / 2L$$

f_b : filmi kırmak için gereken kuvvet

L: Hareket edebilen çubuğun uzunluğu

Örnek: Eğer telin uzunluğu 5 cm ve filmi koparmak için gerekli kuvvet (kütle) 0,50 g ise bu sabun çözeltisinin yüzey gerilimi ne kadardır?

$$\gamma = \frac{0,50 \text{ g} \times 981 \text{ cm/s}^2}{2 \times 5 \text{ cm}} = 49 \text{ din.cm}^{-1}$$

$\gamma = 49 \text{ din.cm}^{-1}$ dir.

Yüzey Serbest Enerjisi: Eğer bir sıvının yüzeyini genişletecek olursak, molekülleri yeni bir yüzeye itilecektir. Bunun için de bir iş yapılacaktır. Bu iş, sıvının yüzey serbest enerjisidir. Yüzey gerilimi ile yüzey serbest enerjisi* matematiksel olarak özdeşdir.

1 cm²'lik yeni bir yüzey açmak için gereken iş, 1 cm'lik uzunluğu bir cm boyunca çekmekle yapılan işin aynı olacaktır.

Yüzey serbest enerjisi, yüzeyin birim alan genişletilmesi için yapılması gereken iş olarak tanımlanabilir.

Yüzey serbest enerjisinin birimi: erg/cm² ya da din/cm' dir.

Yüzey alanı genişletmek için yapılan iş ya da kullanılan enerji şu şekilde gösterilir:

İş (dw) = (kuvvet × uzaklık) olduğundan, eğer hareket halindeki çubuk AD noktasından ds kadar uzatılırsa,

$$dw = f \times ds$$

yazılabilir.

* Bir sistemin enerjisinin kesin değerini bilmek mümkün değildir. Sistem dönüşüme (biçim değişikliğine) uğradığında, enerji değişimini kaydetmek yeterlidir.

$f = \gamma \times 2L$ olduğundan

$$dw = \gamma \times 2L \times ds$$

yazılabilir.

Yüzey alanındaki artış (dA)

$$dA = 2L \times ds$$

olarak gösterilebilir. O halde, $dw = \gamma \times dA$ olup bu da son bir değişim ile,

$$w = \gamma \cdot \Delta A \quad \text{olur.}$$

w: Yapılan iş ya da yüzey serbest enerjisi (erg)

ΔA : Alan artışı (cm^2)

O halde, yüzey gerilim, yüzey serbest enerji terimini kapsayacak şekilde bir tanımlı yapılabilir.

Yüzey gerilim: Birim alan artışına düşen yüzey serbest enerji değişimidir.

Örnek: Yüzey gerilimi 49 din/cm olan bir sıvının bir tel çerçevedeki uzunluğunu 1 cm uzatmak için gerekli iş ne kadardır? Hareketli çubuk uzunluğu 5 cm'dir.

$$w = \gamma \Delta A$$

$$w = 49 \text{ din/cm} \times 10 \text{ cm}^2 = 490 \text{ din.cm} = 490 \text{ erg}$$

Yüzey gerilimin tanımları: Yüzey gerilimi, başlıca üç şekilde ifade etmek mümkündür: (1) kuvvet olarak; (2) yüzey serbest enerjisi olarak; (3) basınç farkı olarak.

1. Kuvvet olarak:

Yüzey gerilim: Yüzeyin 1 cm² artırılması için birim uzunluğa uygulanan kuvvettir.

$$\gamma = F_b / 2L$$

γ : Yüzey gerilim

F_b : Kuvvet

L: Uzunluk

2. Yüzey serbest enerjisi olarak:

Yüzey gerilim: Birim yüzey alanı artışına düşen yüzey serbest enerjisi değişimidir.

$$\gamma = \frac{dw}{dA}$$

γ : yüzey gerilim

dw: serbest yüzey enerjisi değişmesi

dA: yüzey alanı değişmesi

3. Bükülmüş arayüzey boyunca gözlenen basınç farkı olarak:

Basitleştirilmiş Young-Laplace denklemine göre baloncuğun yarı çapı küçülürken, baloncuğun içindeki basınç, dışarıya göre artar.

Young-Laplace denklemi:

$$\Delta P = 2\gamma / r$$

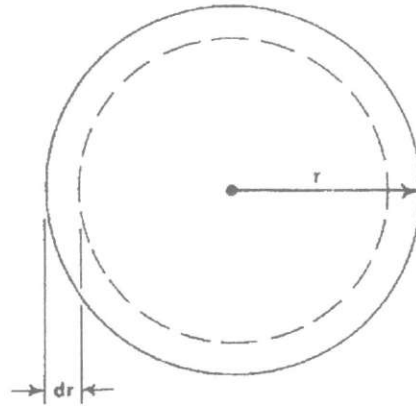
ΔP : Basınç farkı

γ : Yüzey gerilim

r: Baloncuğun yarıçapı

Bükülmüş arayüzey gerilimi: Yüzey gerilimi ifade etmenin diğer bir yolu, bükülmüş arayüzey boyunca gözlenen basınç farkıdır.

Karışmayan 2 sıvı arasındaki arayüzeyde yer alan moleküler kuvvetler de dengede değildir. Fakat bu dengesizlik, gaz ile sıvı arasındaki dengesizlikten daha azdır. Buraya kadar sıvı/sıvı ve gaz/sıvı fazlarını ayıran yüzeydeki yüzey gerilimini inceledik. Bu yüzeyler, düz bir yüzeydi. Eğer karışmayan 2 sıvı fazı (sıvı/sıvı) ayıran yüzey bükülmüş ise, bu arayüzeyin gerilimi, Young-Laplace eşitliği ile verilir.



Şekil 14. Bir sabun balonunun bükülmüş yüzeyinde basınç farkının şematik gösterilişi.

r yarıçapına sahip bir sabun baloncuğu düşünelim. Toplam yüzey serbest enerjisi (w),

$$[1] \quad w = 4\pi r^2 \gamma$$

olur. Bu baloncuğun küçüldüğünü varsayalım ve yarıçapı dr kadar küçülmüş olsun. Bu durumda yüzey serbest enerjisi (w),

$$w = 4\pi \gamma (r - dr)^2$$

$$w = 4\pi \gamma r^2 - 8\pi \gamma r dr + 4\pi \gamma (dr)^2$$

olacaktır. dr , r 'ye kıyasla küçük olduğundan denklemdeki $(dr)^2$ gözardı edilebilir. Bu nedenle, yüzey serbest enerji değişmesi:

$$8\pi\gamma r$$

olur.

Bu değişmeye karşı duran enerji, buna eşit ve zıt olan ve baloncuğun çeperinde basınç farkı (ΔP)'na dayalı enerjidir.

$$[2] \quad \text{İlk yüzey serbest enerjisi: } w_0 = 4\pi r^2\gamma$$

$$\text{Son yüzey serbest enerjisi: } w_1 = 4\pi\gamma(r - dr)^2 = 4\pi\gamma r^2 - 8\pi\gamma r dr + 4\pi\gamma(dr)^2$$

Değişme:

$$[3] \quad w = w_0 - w_1$$

$$[4] \quad \Delta w = 8\pi\gamma r(dr)$$

Basınç, birim alandaki kuvvet olduğundan, diğer bir deyişle kuvvet = basınç \times alan olduğundan, yarıçapın dr kadar küçülmesiyle meydana gelen iş değişmesi,

$$w = \Delta P \times 4\pi r^2 \times dr$$

olur. Denge halinde, bu, yüzey serbest enerji değişmesine eşit olmalıdır, ve böylece,

$$8\pi\gamma r dr = \Delta P 4\pi r^2 dr$$

$$\Delta P = 2\gamma/r$$

bulunur. Bu nedenle, baloncuğun yarıçapı küçülürken, baloncuğun içindeki havanın basıncı, dışarıya göre artar. $\Delta P = 2\gamma/r$ denklemi, Young-Laplace

denkleminin basitleştirilmiş şeklidir ve kılcal yükselmeyi açıklamada kullanılabilir.

Sıcaklığın yüzey gerilime etkisi: Birçok sıvının yüzey gerilimi, artan sıcaklık ile hemen hemen doğrusal olarak azalır, diğer bir deyişle moleküllerin kinetik enerjisi arttıkça, yüzey gerilimleri azalır. Yüzey gerilim, moleküllerarası kohezif kuvvetlerin sıfır olduğu kritik sıcaklık bölgesinde çok küçük bir değerdedir.

Eğer iki sıvı tamamen karışabiliyorsa, sistem tek fazlı bir sistemdir, yani aralarında bir arayüzey yok, yüzeylerarası gerilim de yok demektir.

Suyun yüzey gerilimine sıcaklığın etkisi Tablo 7’de görülmektedir.

Tablo 7. Sıcaklığa bağlı olarak suyun yüzey gerilimi.

Sıcaklık (°C)	Yüzey gerilimi (din/cm)
0	75.65
25	71.97
50	67.91
75	63.50

Bu nedenle, yüzey ve yüzeylerarası gerilimin tayininde sistemin sıcaklığının kontrolü gereklidir.

Yüzey gerilim ile sıcaklık arasındaki bağıntıyı veren birçok ampirik denklem varsa da bunların en geçerli olanı “Ramsay-Shields” eşitliğidir.

$$\gamma \left(\frac{Mx}{\rho} \right)^{2/3} = k(T_C - T - 6)$$

Burada,

M : Sıvının molar kütlesi (molekül ağırlığı)

ρ : Sıvının dansitesi

x : Sıvının birleşme derecesi (degree of association)

- T_C : Kritik sıcaklık
 k : Sabit
 γ : Yüzey gerilim
 T : Deneyin yapıldığı sıcaklık

Yüzey ve Yüzeyleyerasarı Gerilimi Ölçme Yöntemleri: Yüzey ve yüzeyleyerasarı gerilimin ölçülmesinde birçok yöntemler kullanılır. Ancak kullanılacak yöntemi seçerken,

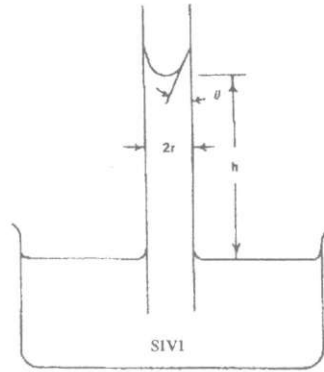
1. Yüzey gerilimin mi yoksa yüzeyleyerasarı gerilimin mi ölçüleceği,
2. İstenen kesinlik ve uygunluk derecesi,
3. Mevcut örneğin miktarı ve
4. Zamanın, yüzey gerilim üzerine etkisinin çalışma kapsamı içinde ya da çalışma kapsamı dışında olup olmayacağı,

gözönünde bulundurulmalıdır. Gerçekte bütün sistemler için en iyi olanı yoktur.

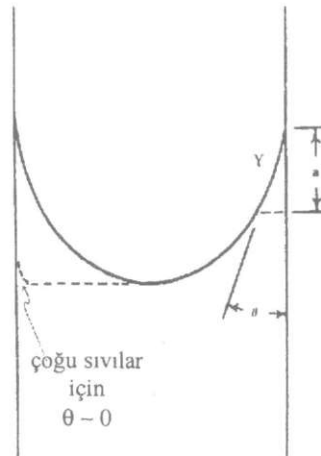
Başlıca ölçme yöntemleri şunlardır :

1. Kapillerde (kılcalda) yükselme yöntemi
2. Wilhelmy plate (plaka) yöntemi
3. DuNouy halka yöntemi
4. Damla yöntemi
 - * Basit damlalık yöntemi
 - * Donnan pipeti yöntemi
 - * Pendant damla yöntemi
 - * Sessil damla (Sessile drop) yöntemi
5. Oscillating jet yöntemi
6. Maksimum kabarcık yöntemi

1. Kapillerde Yükselme Yöntemi:



Şekil 15.a. Kılcalda yükselme prensibine dayalı olarak yüzey gerilimin ölçülmesi.



Şekil 15.b. Bir sıvı menisküsünde değme açısı ve kuvvet componentlerinin büyütülmüş olarak gösterilişi. Birçok sıvı için değme açısı θ (şekilde fazlaca büyütülmüş) diyagramın sol tarafında görüldüğü gibi sıfıra yakındır.

Sadece yer çekimi etkisi altında bulunan bir kabtaki sıvının serbest yüzü yataydır. Ancak sıvı yüzeyinin kabın kenarında olan kısmı, sıvının kabı ıslatıp ıslatmamasına göre aşağı ya da yukarı doğrudur. Bu olay, dar borularda (tüplerde) (kapiller=kılcal borularda) açık olarak görülür. Kılcal borularda sıvıların

yükselmesine ya da alçalmasına “kapillarite” denir. Nedeni, yüzey gerilimidir. Kılcalda, yüzey gerilim nedeniyle yükselen sıvı, yer çekimi ile dengelenir.

Eğer, sıvı molekülleri ile kılcal boru arasındaki adhezyon kuvveti, sıvı molekülleri arasındaki kohezyon kuvvetinden küçük ise, sıvı ıslatmaz (civa-cam gibi). Sıvı yüzeyi kılcalda, dış kaptakinden daha aşağı düzeydedir, serbest yüzeyi konveks (dış bükey=tümsek) bir halde alır. Eğer, sıvı molekülleri arasındaki kohezyon kuvveti, sıvı-cam arasındaki adhezyon kuvvetinden küçük ise, sıvı camı ıslatır, yayılır. Sıvı kılcal boru içinde yükselir ve üst yüzeyi konkav (iç bükey = çukur) bir hal alır (cam-su gibi). Kılcal boruda sıvının yükselme hareketi, yüzey gerilim ile yer çekimi kuvvetinin dengelenmesine kadar devam eder.

İç yarıçapı r olan ve yüzeyini ıslatan bir sıvı içine daldırılmış bir boru düşünelim. Sıvı, yüzey gerilim nedeniyle boru içinde yükselmeye başlar. Yukarı doğru olan sıvı hareketi yani yükselme, yüzey gerilim ile, sıvıyı aşağıya doğru çekmeye çalışan yer çekimi kuvveti dengeye geldiği zaman durur.

$$\cos \theta = \frac{a}{c}$$

$$a = \cos \theta \cdot c$$

$$\cos \theta = \frac{a}{\gamma}$$

$$a = \gamma \cdot \cos \theta$$

θ : Temas açısı. Sıvının yüzeyi ile kapiller çeper arasındaki açı

Daire çevresi üzerindeki herhangi bir noktadaki, sıvının yüzey geriliminden kaynaklanan kuvvetin yukarı doğru dik bileşeni,

$$a = \gamma \cos \theta$$

ile verilir. Kılcal borunun iç daire çevresi etrafındaki yukarı doğru olan total kuvvet,

$$2\pi r \cdot a = 2\pi r \gamma \cos \theta$$

$$\uparrow f \{ 2\pi r \gamma \cos \theta$$

olur.

Zıt hareket eden yerçekimi kuvveti,

$\pi r^2 \cdot h \cdot \rho \cdot g$ olarak gösterilir.

Su ve diğer birçok sıvılar için temas açısı (θ) önemsizdir. Eğer bir sıvı, bir katıyı çok iyi ıslatıyorsa $\hat{\theta} = 0$ (sıfır) dır ve $\cos \theta = 1$ 'dir. Su ve birçok sıvı için temas açısı θ , hemen hemen sıfırdır. Bu nedenle temas açısı önemsiz olur ve menisküs üstündeki sıvı ağırlığı ihmal edilir.

Yer çekimi kuvveti, (sıvının kütlesi \times ivme) olduğundan,

$f \uparrow \{ 2\pi r \gamma = \pi r^2 h \rho g \} \downarrow f$ yazılabilir.

Burada eşitliğin sol tarafı, yukarıya doğru çeken yüzey gerilim kuvvetini; sağ taraf ise aşağıya doğru çeken yer çekim kuvvetini göstermektedir.

Denklem, buharın dansitesi (ρ_0), temas açısı (θ) ve w (menisküs üstündeki sıvının ağırlığı) ihmal edilirse şu şekli alır.

$$\gamma = \frac{1}{2} r h \rho g$$

γ : Yüzey gerilim (din/cm)

r : Kılcal borunun yarıçapı

h : Sıvının yükseldiği yükseklik

ρ : Sıvının yoğunluğu

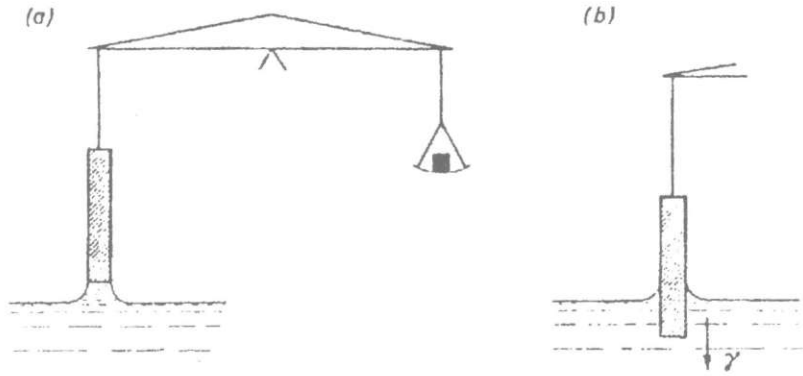
g : Yerçekimi ivmesi (981 cm/s^2)

Bu yöntem, gerçek yüzey gerilimine en yakın sonuçları verir. Bu yöntem ile,

- * Sıvıların yüzey gerilimi saptanabilir.
- * Sıvıların yüzeylerarası geriliminin ölçülmesi için kullanılamaz.

2. Wilhelmy Plate = Wilhelmy Levha Yöntemleri:

Uygulanışına göre, (1) koparma (ayırma) yöntemi ve (b) statik yöntem olmak üzere iki yöntemdir. Her iki yöntemde düzenek, esas itibariyle bir terazi ile ince bir mika levha veya lamdan oluşur. Terazinin bir kolu ucuna levha asılır ve sıvıya daldırılır.



Şekil 16. Wilhelmy levha yöntemleri: (a) koparma (b) statik.

a. Koparma (Ayırma) Yöntemi: Yüzey gerilimi saptanacak olan sıvıyı içeren kap içine levha daldırılır ve kap yavaş yavaş alçaltılır. Diğer kola ilave edilen ağırlıklardan koptuğu andaki çekim teraziden saptanır. Sıvının yüzey gerilimi (γ) aşağıdaki denklemden hesaplanır.

$$\gamma = \frac{w_k - w}{2(x + y)}$$

$$w_k - w = 2(x + y) \gamma$$

w_k : Levhanın koptuğu anda terazide saptanan değer

w : Levhanın ağırlığı

x : Levhanın uzunluğu

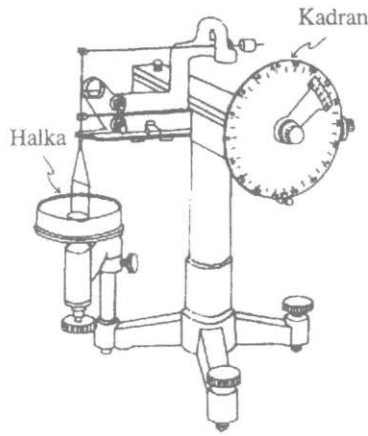
y : Levhanın genişliği

b. Statik Yöntem: Levha yöntemi, yüzey gerilimdeki değişmelerin ölçülmesi için statik bir yöntem olarak da kullanılabilir. Levha, bir sıvı içine

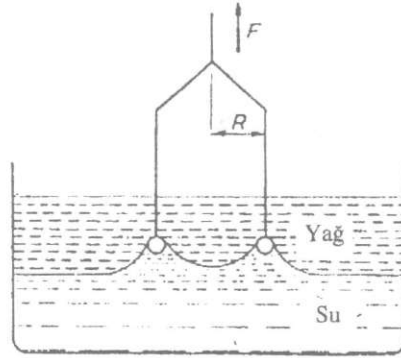
daldırılmış durumda iken, yüzey gerilimi değişikçe, levhayı sabit dalışta tutmak için gerekli kuvvet değişikliği ölçülür.

3. DuNouy Halka Yöntemi:

Yüzey ve yüzeylerarası gerilimin ölçülmesinde DuNouy yüzey gerilim cihazı “DuNouy Tensiometer” çok kullanılır. Bu yöntemde, halkanın kopması için gereken kuvvet ölçülür. Yüzey veya arayüzeye daldırılmış platin-iridyumdan yapılmış halkanın sıvıdan ayrılması için gerekli kuvvetin, yüzey ve yüzeylerarası gerilim ile orantılı olması esasına dayalı bir yöntemdir.



Şekil 17. Cenco DuNouy yüzey gerilim cihazı.



Şekil 18. Arayüzey geriliminin halka yöntemi ile ölçülmesi

DuNouy yüzey gerilim cihazında platin-iridyumdan yapılmış bir halka vardır. Bu halka, yüzey ya da yüzeylerarası gerilimi ölçülecek sıvıya daldırılır. Halkayı, daldırıldığı yüzeyden ya da yüzeylerarasından koparmak için gerekli kuvvet, burulmuş bir tel ile sağlanır ve kalibre edilmiş bir kadran üstünde din olarak kaydedilir. Yüzey gerilim, şu formülle verilir:

$$\gamma = \frac{\text{Kadranda okunan değer (F) (din)}}{2 \times \text{halkanın çevresi (} 2\pi r \text{)}} \times \text{aletin düzeltme faktörü (} \beta \text{)}$$

$$\gamma = \frac{F \times \beta}{4\pi r}$$

γ : Yüzey ya da yüzeylearası gerilim

F: Halkayı çeken kuvvet (kadranda okunan değer) din olarak

β : Aletin düzeltme faktörü

r: Halkanın yarıçapı

Temas açısının sıfır olmasının sağlanması için plâtin halka her kullanılıştan sonra kuvvetli asitte ya da bünzen alevinde dikkatle temizlenmelidir.

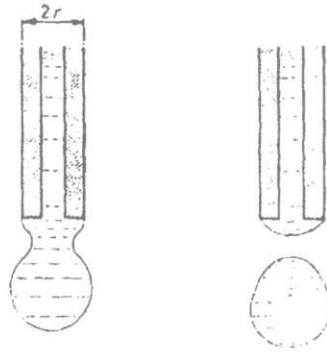
Bu yöntemde, düzeltme faktörü uygulanmaz ise ölçmelerde hata %25'i bulabilir. Zira halkanın yapıldığı telin yarıçapı ve yüzeyden yükselen sıvı hacmi gibi faktörler, denklemde yer almamaktadır. β uygulandığı takdirde %0.25 gibi bir hata ile sonuç alınabilir. β faktörünün değeri, aletin prospektüsünde verilir. Bazı cihazlarda kadranda doğrudan yüzey gerilimi din/cm olarak göstermektedir.

4. Damla Yöntemi:

Dik durumda tutulan dar bir tüpün ucundan bir sıvı damlasının yavaşça kopması sağlanır. Kopan damlanın ya ağırlığı, ya da hacmi ölçülür, ya da damla sayısı saptanır.

Yüzey gerilimi bilinen bir sıvının (referans sıvı) damla ağırlığı, damla hacmi ya da damla sayısı saptanır.

Aynı koşullarda bilinmeyen sıvınıniki ile karşılaştırılır.



Şekil 19. Dar bir tüpün ucundan bir damlanın kopması.

Bir damlalığın ya da pipetin ucunda, bir damlayı tutan kuvvet, damlanın tüpe temas ettiği daire boyunca etkiyen sıvının yüzey gerilimi ile orantılıdır. Damla, uçtan tam koptuğu anda yüzey gerilim, damlanın (mg) ağırlığına (kütlesine) eşittir.

$$\gamma = \frac{\phi \cdot m \cdot g}{2\pi r} = \frac{\phi V \rho g}{2\pi r}$$

m: Damlanın kütlesi

V: Damlanın hacmi

ρ : Sıvının dansitesi

r: Tüpün yarıçapı

ϕ : Düzeltme faktörü

Damla, koptuğu uçtan ayrılırken bir miktar sıvı bırakır. Bu yüzden düzeltme faktörü (ϕ) yer almalıdır.

Deney, yüzey gerilimi bilinen bir sıvıyla örneğin su ile yapılır. Sonra da yüzey gerilimi saptanacak sıvı ile tekrar edilir.

$$\frac{m_0}{m} = \frac{\gamma_0}{\gamma}$$

m_0 : Suyun kütlesi

γ_0 : Suyun yüzey gerilimi

γ : Yüzey gerilimi bilinmeyen sıvının

m: Yüzey gerilimi bilinmeyen sıvının kütlesi

Tek (bir) damlanın kütlesini tartmak güç olduğundan genellikle 50-100 damla sayılıp tartılır, buradan tek bir damlanın kütlesi bulunur.

Donnan Pipeti: Bu yöntem ile, birbiriyle karışmayan sıvıların ara yüzey gerilimi saptanır. Pipet içine, arayüzey gerilimi bilinen karışmayan sıvılardan dansitesi küçük olan konur, pipet diğer sıvıya daldırılır. Pipetin üst hava musluğu

açılarak dansitesi küçük olan sıvının belirli miktarının damlalar halinde, ikinci sıvının yüzeyine çıkması sağlanır ve damla sayısı sayılır. Bu kez pipet içine, dıştaki sıvıya karşı arayüzey gerilimi saptanacak sıvı konur ve önceki gibi damla sayısı saptanır. Damla sayıları ve arayüzey gerilimleri oranlanır.

Pendant (Asılı) Damla Yöntemi: Bir sıvının bir damlalığa asılı bir damlasının fotoğrafı çekilir ya da onun görüntüsü, grafik kağıdına geçirilir.

Damlanın çeşitli boyutlarından, yüzey ya da yüzeylerarası gerilim hesaplanabilir. Bu yöntem, kapillerde sıvının yükselmesi yönteminden de üstündür. Kirlenebilecek sistemlerde de çalışmak mümkündür.

Sesil Damla Yöntemi “Sessile Drop”: Bir sıvı damlası, diğer bir sıvı içine batırılmış olan düz tablaya damlatılır. Hareketli bir mikroskopla damlanın çap uzunluğu ölçülür. Bu yöntemle yüzeylerarası gerilim saptanır. Deney, tablanın içine batırıldığı sıvıya karşı arayüzey gerilimi bilinen bir sıvı ile tekrarlanır ve boyutlar karşılaştırılır.

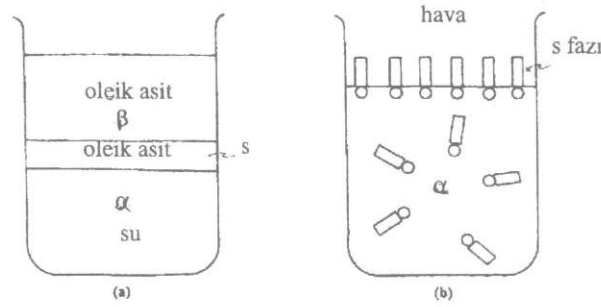
Oscillating Jet Yöntemi: Çok kısa bir sürede (yaklaşık 0.01 saniye) yüzey geriliminin ölçülebilmesi avantajı bulunan dinamik bir yöntemdir. Sıvı, basınçla küçük bir delikten geçirilir. Delikten fişkıran sıvı, eliptik bir kesite sahiptir ve instabil olup tercih ettiği dairesel kesite salınım yapar. Delikten geçen sıvının geçerken oluşturduğu dairesel kesitin fotoğrafı alınarak boyutları ile sıvının yüzey gerilimi arasında bağıntı kurulur veya akış hızından hesaplanabilir.

Bu yöntemler arasında, DuNouy halka yöntemi, Wilhelmy levha yöntemi ve kapillerde yükselme yöntemi en çok kullanılan yöntemlerdir.

4.4. Yayılma Katsayısı

Bir maddenin yüzeyde dağılmasına ve adsorbe olmasına “yayılma” denir.

Bir sıvı damlası; (1) bir katı yüzeyine, (b) bir sıvı yüzeyine damlatılmış olabilir. Önemli parametre, ilkinde “ θ değme açısı”, ikincisinde ise “s yayılma katsayısı”dır.



Şekil 20. Oleik asit ve sudan oluşan bir sistem. (a) α ve β fazlarının ve s arafazının şekilsel açıklanması. (b) Sadece a fazı ile yüzey veya s fazının gözönünde tutulduğu koşulda.

Oleik asit gibi bir maddenin, su yüzeyine bırakıldığını varsayalım. Eğer oleik asit molekülleri ile su molekülleri arasındaki adhezyon kuvveti, oleik asitin kendi molekülleri arasındaki kohezyon kuvvetinden daha büyük ise, oleik asit bir film halinde yayılır, karışmaz. "Film" terimi, burada, monomoleküler filmin zıttı olan "dubleks film" için kullanılmıştır. Dupleks filmler, yeterince kalındır ($100 \text{ \AA} = 10 \text{ nm}$ ya da daha fazla). Bu nedenle yüzey yani hava ve oleik asit arasındaki sınır ile ve arayüzey yani su ve oleik asit arasındaki sınır birbirinden bağımsızdır.

Adhezyon işi: Farklı cins moleküller arasındaki adhezyon çekim kuvvetini ortadan kaldırmak için gerekli olan enerjiye "adhezyon işi" denir.

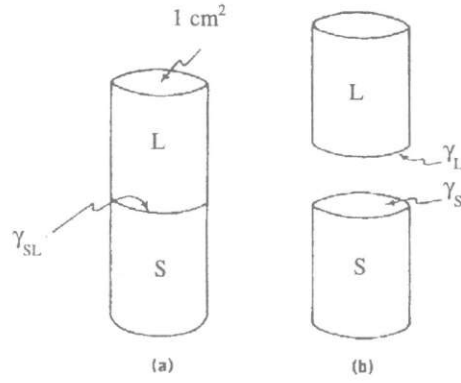
Kesit alanı 1 cm^2 olan bir silindir düşünelim. Altı substrattan (S) ve üstü de aynı büyüklükte yayılma sıvısı (L) dan oluşsun.

Yüzey ya da arayüzeydeki iş, alan ile yüzey geriliminin çarpımına eşittir. Bu sıvıyı, 1'er cm^2 kesitinde iki bölüm sıvıya bölmek için gerekli iş, sayısal olarak yüzey ya da yüzeylerarası gerilimle ilgilidir.

Birim alana düşen iş: $\text{iş} = \text{yüzey gerilim} \times \text{birim alan değişimi}$ olup yapılan iş, yeni oluşturulan yüzeylerin yüzey gerilimleri toplamından ($\gamma_L + \gamma_S$) işlem sırasında yok edilen arayüzeyin arayüzey geriliminin (γ_{LS}) çıkarılmasına eşittir. Bu nedenle adhezyon işi (w_a):

$$w_a = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{LS}$$

denkleminde verilir.

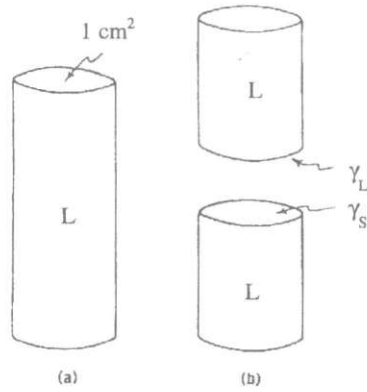


Şekil 21. Substrat ve üstündeki sıvıdan ayrılmasını kapsayan adhezyon işinin temsili gösterilişi.

Kohezyon işi: Yayılan sıvının moleküllerini ayırmak için gerekli olan işe kohezyon işi denir. Sıvının benzer molekülleri arasında yüzeylerarası gerilim yoktur. Kesiti 1 cm^2 olan bir silindir varsayalım. Bu silindir bölünüp iki yeni yüzey oluşturulursa, her bir yüzeyin yüzey gerilimi γ_L 'dir. Bu nedenle kohezyon işi (w_c):

$$w_c = 2\gamma_L$$

şeklinde gösterilir.



Şekil 22. Bir sıvı içindeki moleküllerin ayrılmasını kapsayan kohezyon işinin temsili gösterilişi.

Bir yağın, su yüzeyinde yayılmasında eğer adhezyon işi (w_a), kohezyon işinden (w_c) büyük ise yayılma olayı meydana gelir. ($w_a - w_c$) terimi yayılma katsayısı (s) olarak bilinir. SI birim sistemine göre mNm^{-1} , cgs sistemine göre ise din/cm veya erg/cm^2 'dir.

Eğer yayılma katsayısı (s), pozitif ise, yağ, su yüzeyinde yayılır.

$$s = w_a - w_c = (\gamma_L + \gamma_S - \gamma_{LS}) - 2\gamma_L$$

γ_S : Yayan sıvının yüzey gerilimi

γ_L : Yayılan sıvının yüzey gerilimi

γ_{LS} : İki sıvı arasındaki arayüzeyin yüzey gerilimi

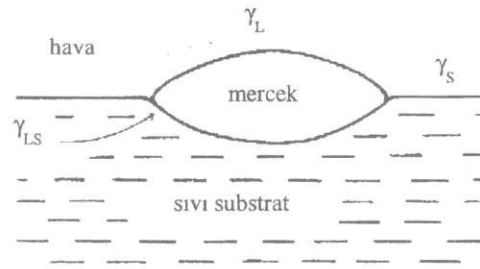
O halde denklem,

$$s = \gamma_S - \gamma_L - \gamma_{LS}$$

şeklinde yazılabilir. Ya da

$$s = \gamma_S - (\gamma_L + \gamma_{LS})$$

şeklinde yazılabilir.



Şekil 23. Substrat bir sıvı içinde yüzen bir mercek yüzeyindeki kuvvetler.

İçinde yayan bir sıvıda yüzen bir mercek yüzeyindeki kuvvetler.

$s = \gamma_S - (\gamma_L + \gamma_{LS})$ denkleminde anlaşılacağı gibi yayılma katsayısı (s) pozitif olduğu zaman diğer bir deyişle, substrat sıvının yüzey gerilimi,

(dağılan sıvının yüzey gerilimi + her iki sıvının yüzeylerarası gerilimi)den büyük olduğunda yayılma görülür.

Eğer s , negatif ise, madde globuller oluşturur ya da yüzen bir mercekle oluşturur ve yüzeyde bir yayılma olmaz. Buna örnek, su üzerindeki mineral yağ durumu verilebilir.



Şekil 24. Su yüzeyinde n-hekzanolün yayılması.

Yayılma, yüzey serbest enerjisi terimleriyle de düşünülebilir: Eğer eklenen madde ile sistemin yüzey serbest enerjisi düşerse, eklenen madde yayılabilir. Diğer bir deyişle,

$$\Delta W_{\text{eski}} > \Delta W_{\text{yeni}}$$

olduğunda yayılma görülür.

Yeni yüzey ve arayüzey serbest enerjisi, eski yüzey serbest enerjisinden az ise yayılma görülür. Bu, başlangıçtaki yayılma için geçerlidir.

Bir süre sonra dengeye ulaşılır: Suyun yüzeyi yağ ile, yağ da su ile doymuş hale geçer. Bu yeni durumda yüzey gerilimler, γ_s' ve γ_L' olur, ve yayılma katsayısı düşer ve bazan da negatif olur (s').

Bu durum, yani s' nün negatif olması başlangıçta yayılma olduğunu, aşırı madde ilâvesinin koalesans sonucu lens'e dönüşeceğini gösterir.

Su yüzeyine yayılan organik sıvıların başlangıç yayılma katsayıları pozitif ya da negatif olabilir. Ancak sonuç (final) yayılma katsayıları her zaman

negatiftir. Bu tür dublex filmler instabildir ve maddenin aşırısı yüzeyde toplanan bir tek tabaka oluşturur.

- * Polar gruplar taşıyan moleküler yapılarda s yükselir.
- * Karbon zinciri artarsa moleküler yapılarda s düşer.

Yağlar, COOH ve OH gibi polar grup taşıdıklarından suda yayılırlar.

Oleik asit'te olduğu gibi karbon zinciri arttıkça polar/nonpolar karakter oranını düşürür ve sudaki yayılma da azalır. Örneğin sıvı petrol, suda yayılmaz.

Yayılma Katsayısının Eczacılıkta Uygulanışı: Derinin yüzeyi, yağ asitleri karışımına benzer ve polar-nonpolar karakterdedir. Sıvağ olarak mineral yağ içeren bir losyonun kolay sürülebilmesi ve deri yüzeyine düzgün bir tabaka halinde yayılabilmesi için yayılma katsayısının, yüzey etken madde eklenmesi ile artırılması gerekir.

☆ Sıvı Arayüzeyinde Adsorpsiyon

Yüzey serbest enerjisi: Yüzeyi, birim alan genişletmek için yapılması gereken iş, olarak evvelce tanımlanmıştı. Bu genişlemenin bir sonucu olarak kütleden arayüze daha fazla moleküller getirilmelidir. Bunun başarılması için daha fazla iş harcanmalıdır, bu da daha büyük yüzey serbest enerjisi demektir.

Bazı moleküller ve iyonlar, sıvı içinde dağıldığında arayüze hareket ederler ve arayüzeydeki konsantrasyonları, sıvı kütlesi içindeki konsantrasyonlarından daha fazla olur. Böylece sistemin, yüzey serbest enerjisi ve yüzey gerilimi otomatik olarak düşer.

Eklenen moleküllerin arayüzeyde daha fazla dağılmış olduğu bir olay, adsorpsiyon ya da daha doğru bir ifadeyle pozitif adsorpsiyon olarak tanımlanır.

İnorganik elektrolitler gibi bazı maddeler ise küttele daha fazla dağılırlar. Bu, negatif adsorpsiyona yol açar; sistemin yüzey serbest enerjisinin ve yüzey geriliminin yükselmesine neden olur.

Adsorpsiyon, katı arayüzeylerde de oluşur.

Adsorpsiyon, absorpsiyon ile karıştırılmamalıdır.

Adsorpsiyon, yalnızca bir yüzeysel etkidir, oysa absorpsiyonda, absorbe edilen sıvı ya da gaz, absorban'ın kapiller boşluklarına penetre olur.

Bir sünger tarafından suyun alışı absorpsiyon, kil yüzeyinde, alkaloid moleküllerinin konsantre edilmesi adsorpsiyon'dur.

Sorpsiyon: Bazı kompleks durumlarda hangi olayın rol oynadığı belirli değilse sorpsiyon terimi kullanılır.

Örneğin, HCl'in aktif kömür tarafından alınması, olayında asit, kömür yüzeyine adsorbe olmuştur, fakat bir kısım asit aktif kömür yüzeyindeki çatlak, açıklık ve gözeneklerden absorbe olmuştur. Hem adsorpsiyon hem de absorpsiyon olayı birlikte yer almaktadır. Burada sorpsiyon terimini kullanmak daha uygun olur.

Yüzey aktivite = yüzey etkenlik: Bazı maddeler, bir sıvı içinde dağıtıldıkları zaman yüzeye ya da yüzeylerarasına göç eder ve orada toplanırlar. Bu maddeler, yüzey etken maddelerdir.

Yüzey etken madde: Yüzeylerarasında adsorbe olan ve yüzey gerilimini düşüren maddelere denir. "Yüzey aktif ajan", "surfaktan" ve "amfifil", yüzey etken madde için kullanılan eşanlamlı diğer sözcüklerdir.

Amfifilik molekül : Polar ve nonpolar çözücülerin ikisine birden belirli bir afinite (ilgiyi, meyil) gösteren molekül ya da iyon denir.

Amfifil bir molekül; mevcut polar, nonpolar grupların özelliğine ve sayısına bağlı olarak hidrofilik (su-seven), lipofilik (yağ-seven) ya da ikisi arasında uygun bir dengededir.

Böylece amfifilik bir molekülde, bir hidrofilik ve bir de lipofilik kısım vardır.

Hidrofilik kısım: Polar kısım, suya ilgisi çok fazladır.

Lipofilik kısım: Uzun hidrokarbon zinciri içerir. Suyu ilgisi azdır. Nonpolar kısım.

Örneğin, düz zincirli alkoller, aminler ve asitler amfifildir. Alkil zincirindeki karbon atomlarının sayısı arttıkça, hidrofilikten lipofillğe değişme gösterir. Bu nedenle, Etil alkol, su ile her oranda karışabilir. Amil alkolün ise sudaki çözünürlüğü daha düşüktür. Setil alkol ise kuvvetli lipofildir ve suda çözünmez. Yüzey etken maddelerin amfifilik özellikte oluşları, sıvı/gaz ve sıvı/sıvı arayüzeylere adsorbe olmalarına neden olur.

Amil alkolün sudaki dispersiyonunda, polar alkol grubu, su molekülleriyle birleşebilir, non-polar kısmı itilir, zira su molekülleriyle olan adhesif çekim kuvvetleri, yanyana olan su moleküllerinin kendi aralarındaki kohesif kuvvetlere kıyasla daha küçüktür. Bunun sonucu olarak amfifil, yüzeyarasında adsorplanır.

Lipofilik zincirler, hava/su yüzeylerarasında yukarıya doğru havaya yönelmişlerdir.

Yağ/su arayüzeyinde ise yağ fazı ile birleşmişlerdir.

Bir sıvı sistemine amfifillerin eklenmesi, bu molekül ve iyonların tek tabaka olarak adsorpsiyonları sonucu yüzey gerilim düşer. Bu ikili sistemlerde

amfifillerin adsorpsiyonu, kantitatif olarak ilk kez Gibbs tarafından 1878'de aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc}$$

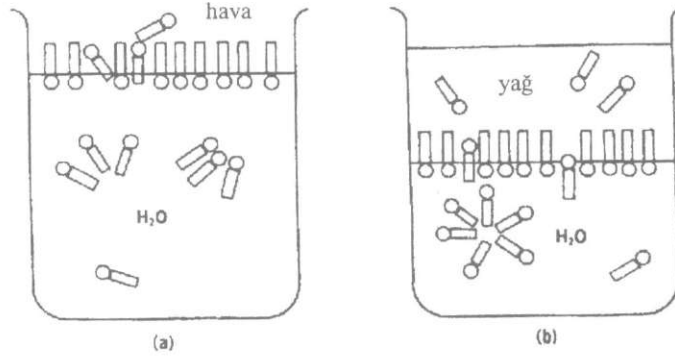
Γ : Amfifilin yüzeydeki konsantrasyonu (birim alandaki amfifil miktarı)

c : Sıvı kütlesi içindeki amfifil konsantrasyonu.

R : Gaz sabiti

T : Mutlak sıcaklık

$\frac{d\gamma}{dc}$: Maddenin kütle içindeki konsantrasyonunun değişimi ile çözeltinin yüzey gerilimindeki değişme



Şekil 25. Katı yağ asidi moleküllerinin (a) su-hava arayüzeyinde ve (b) su-yağ arayüzeyinde adsorpsiyonu.

Amfifilin, yüzeylerarasında toplanabilmesi yani adsorpsiyonu için, suda çözünebilen kısmının uygun miktarı ile yağda çözünebilen grupları arasında bir denge olmalıdır.

Eğer molekül çok lipofilik ise yağlı fazda tamamen çözünür, arayüzeyde az görünür yani adsorpsiyon gerçekleşmez.

Eğer molekül çok hidrofilik ise, sulu fazda yer alır, arayüzeyde etkisizdir yani yine adsorpsiyon gerçekleşmez.

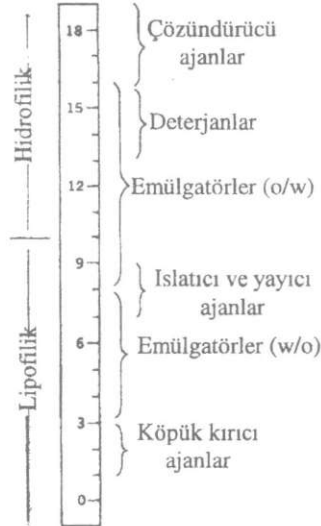
Diğer bir ifadeyle, eğer molekül çok hidrofilik ya da çok lipofilik ise, ya su fazında, ya da yağ fazında kalır, arayüzeyde toplanamaz yani adsorplanamaz.

Arayüzeyde adsorpsiyonu için, molekülün hidrofilik ve lipofilik kısımları arasında bir denge bulunmalıdır. Bu denge, hidrofilik-lipofilik denge kısaca HLB olarak adlandırılır.

Hidrofil-lipofil sınıflandırma sistemleri: Griffin, HLB'yi, amfifilin hidrofilik kısmının yüzde ağırlığının beşe bölünmesi ile elde edilen değer olarak tanımlamıştır.

$$HLB = \frac{\text{wt \% Hidrofil}}{5}$$

Griffin, ~1948 yıllarında çeşitli noniyonik yüzey etken maddelerin HLB değerlerinin ampirik bir cetvelini oluşturdu. Bu cetvel bugün tüm tip yüzey etken maddelere uygulanan yararlı bir sistemdir. Bu cetvel yardımıyla yüzey etken maddelerin optimum etki aralığını saptamak mümkündür.



Şekil 26. Surfaktanların HLB değerlerine dayalı olarak fonksiyonlarını gösteren cetvel.

HLB değerinin hesaplanması:

- * Gliseril monostearat gibi polihidrik alkollerin yağ asiti esterlerinin HLB sayısı aşağıdaki formülle hesaplanabilir:

$$HLB = 20 \left(1 - \frac{S}{A} \right)$$

S: Esterin sabunlaşma sayısı

A: Yağ asitinin asit sayısı

Örnek: Tween 20'nin HLB değeri nedir ?

S: 45.5 ve A= 276 dır.

$$HLB = 20 \left(1 - \frac{45.5}{276} \right) = 16.7$$

Tween 20'nin HLB değeri = 16.7

- * $HLB = \Sigma(\text{Hidrofilik grup sayıları}) - \Sigma(\text{Lipofilik grup sayıları}) + 7$

formülü uygulanabilir.

Çeşitli surfaktan moleküllerinin içerdiği komponent gruplarının herbirine grup sayısı verilmiştir ve bir cetvel halinde gösterilmiştir. Cetvelden bu sayılara bakılarak formüle yerleştirilir.

Tablo 8. HLB grup sayıları.

Gruplar	Grup sayıları
Hidrofilik:	
- SO ₄ ⁻ Na ⁺	38.7
- COO ⁻ Na	19.1
Ester (sorbitan halkası)	6.8
Ester (serbest)	2.4
Hidroksil (serbest)	1.9
Hidroksil (sorbitan halkası)	0.5
Lipofilik:	
- CH-	} 0.475
- CH ₂ -	
- CH ₃	
= CH-	

Örnek: Sodyum lauril sülfatın HLB değeri nedir?

Sodyum lauril sülfatın taşıdığı grupların grup sayıları, ilgili cetvelden bulunur ve denkleme yerleştirilir.

$$HLB = 38.7 - (12 \times 0.475) + 7 = 40.0$$

Sodyum lauril sülfat'ın HLB değeri = 40.0

Farmasötik emülsiyon formülasyonlarında, istenilen HLB değerinde emülgatör etkisi için emülgatörler hesaplanmış belirli miktarlardaki karışımları halinde kullanılır. Formülasyondaki maddelerin oluşturacağı ortalama HLB değeri, yağ fazındaki oranları ile orantılıdır.

Örnek: Verilen formülasyonda emülgatörlerin miktarı ve emülgatör karışımının HLB değeri nedir?

		HLB	Emülgatör	HLB
Zeytinyağı	30 g	10	Tween 80	15.0
Setil alkol	1 g	15	Span 80	4.3
Lanolin	2 g	12		
Emülgatör	5 g			
Su	62 g			

1. Yağ fazı: $30 + 1 + 2 = 33$ g

2. $\left(\frac{20}{33} \times 10\right) + \left(\frac{9}{33} \times 15\right) + \left(\frac{2}{33} \times 12\right) = 10.3$ (Toplam HLB)

3. $\left(\frac{x}{5} \times 15\right) + \left(\frac{5-x}{5}\right) 4.3 = 10.3$

$x = 2.8$ (Tween 80); $5 - 2.8 = 2.2$ g (Span 80)

Bu sistemin stabil bir emülsiyon halinde hazırlanabilmesi için kullanılacak emülgatörlerin sisteme vereceği HLB değerinin 10,3 olması; Tween 80'nin 2.8 g, Span 80'in 2.2 g olması gerekir.

Diğer bir hesaplama yolu:

Tween 80 $\rightarrow x$

Span 80 $\rightarrow 1 - x$ ile gösterilir

$15 \cdot x + (1 - x) 4.3 = 10.3$

$x = 0.56$; Tween 80 \rightarrow % 56

$1 - x = 0.44$; Span 80 \rightarrow % 44

$$\begin{array}{r} 100 \qquad 56 \\ 5 \qquad \qquad x \\ \hline x = \frac{56 \times 5}{100} = 2.8 \text{ g Tween 80} \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 100 \qquad 44 \\ 5 \qquad \qquad x \\ \hline x = \frac{44 \times 5}{100} = 2.2 \text{ g Span 80} \end{array}$$

O halde formülasyona eklenecek 5 g emülgatör karışımı, 2.8 g Tween 80 ve 2.2 g Span 80 alınarak oluşturulur.

Yüzey Etken Maddelerin Sınıflandırılması: Yüzey etken maddeler, HLB değerlerine göre fonksiyonlarını gösteren HLB cetvelinde görülebileceği gibi, köpük giderici, temizleyici (deterjan), çözüldürücü, emülgatör, ıslatıcı ve dağıtıcı olarak kullanılır. Başlıca 3 grupta toplanabilir:

1. İyonize olan yüzey etken maddeler (iyonikler)
 - * Anyonik olanlar
 - * Katyonik olanlar
2. Amfoterik yüzey etken maddeler (amfoterikler)
3. İyonize olmayan yüzey etken maddeler (noniyonikler)

Anyonik olanlar: Etkin iyonları negatif yüklüdür. Bunlar genellikle uzun hidrokarbon zincirli karboksilik asitlerin Na, K, amino tuzlar ya da bu asitlerin sülfonlanmış veya sülfatlanmış bileşiklerinin Na, K ve amino tuzlarıdır.

Örnek: Na lauril sülfat, Na oleat, sodyum palmitat, K laurat, trietanolamin Ca, Mg, Zn, Al stearatlardır.

Katyonik olanlar: Bunlarda etkin iyon katyon olup pozitif elektrik yükü taşırlar. Cetrimid, kuaterner amonyum bileşikleri, benzalkonyum klorür, benzalkonyum bromür gibi yüzey etken maddeler örnek olarak verilebilir.

İyonize olmayanlar: Bu grupta, uzun zincirli yağ asitlerinin polihidrik alkollerle ya da sorbitol, mannitol anhidridleri ile olan esterleri ve ayrıca bu esterlerin etilen oksitle oluşturduğu eterler bulunur. Ester yapıda olan Spanlar ve eter yapıda olan Tweenler örnek olarak verilebilir.

- Span 20 : Sorbitan monolaurat
Span 80 : Sorbitan mono-oleat
Tween 20 : Polioksietilen sorbitan monolaurat
Tween 80 : Polioksietilen sorbitan mono-oleat

Amfoterikler: Aynı molekül içinde hem anyonik, hem de katyonik grup içerirler. Ortam pH'sına göre anyonik veya katyonik olarak davranırlar. Asit pH'da anyonik; alkali pH'da ise katyonik özellik gösterirler. Sodyum N alkil amino propiyonat, lesitin örnek olarak gösterilebilir.

Yüzey etken maddelerin fiziksel özellikleri: Yüzey etken maddelerin düşük konsantrasyonlardaki çözeltileri normal elektrolitler gibi hareket ederler. Fakat yüksek konsantrasyonlardaki çözeltileri alışılmamış fiziksel özellikler gösterirler. Konsantrasyonlarında ani değişiklik yapıldığında ozmotik basınç, yüzey gerilimi, türbidite, iletkenlik gibi özelliklerinde ani değişiklikler görülür.

Osmotik basınç konsantrasyonla orantılı olarak artar. İyi belirlenen bir noktadan sonra ani düşer.

İyonik yüzey etken maddelerin iletkenliği oldukça yüksektir.

McBain, bu anormal davranışın misel oluşumu ile açıklanabileceğini belirtti.

Çözeltiye daha fazla çözünen madde eklenmesi halinde yüzey serbest enerji artar, ve sistem instabil duruma geçer. Sistemler daima daha stabil halde bulunacağı duruma geçme eğiliminde oldukları için enerjilerini azaltma yoluna giderler. Enerjinin azaltılması ise,

- * ya iç yüzeye adsorbe olma,
- * ya dimerler oluşturma,
- * ya da misel oluşturma

yollarından biri ile sağlanabilir.

Misel oluşumu, adsorpsiyona alternatif bir mekanizmadır. Misel oluşumu ile, yüzey etken madde çözeltisinin arayüzey enerjisi düşer.

Yüzey etken madde moleküllerinin belli bir konsantrasyonun üstünde kendi aralarında oluşturdukları agregatlara "misel" denir.

Misellerin oluşmaya başladığı konsantrasyon ise kritik misel konsantrasyonu (c.m.c.) olarak adlandırılır.

Miseller oluştuğunda, hidrokarbon zincirlerinin suyla teması kesilir. Misel oluşması, arayüzey geriliminin düşmesine neden olabilir. c.m.c., belli bir sıcaklıkta, belli bir madde için verilmelidir.

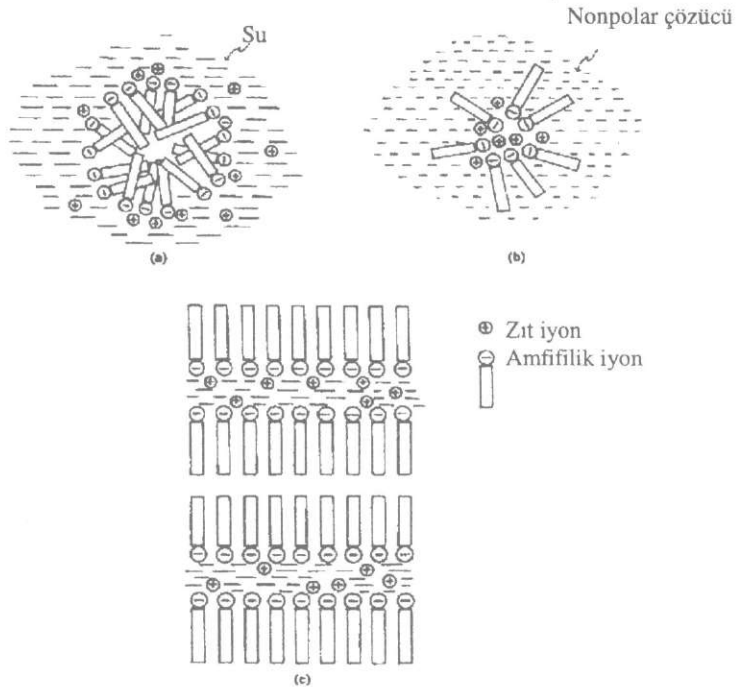
c.m.c.'unun üzerindeki konsantrasyonlarda misellerin oluşması artar. Miseller tek bir molekül gibi hareket ederler.

Misellerin, olası iki şekli vardır: (1) küresel), (2) laminar.

Belirli yüzey etken maddeler, verilen bir sıcaklık ve konsantrasyonda aynı sayıda moleküller (25–100) ile misel oluşturur. Misellerin çapı, 30Å ile 80Å arasında değişir. Laminar diziliş, yüksek konsantrasyonlarda daha fazla gerçekleşir. Çift moleküllu sıralar halinde dizilir.

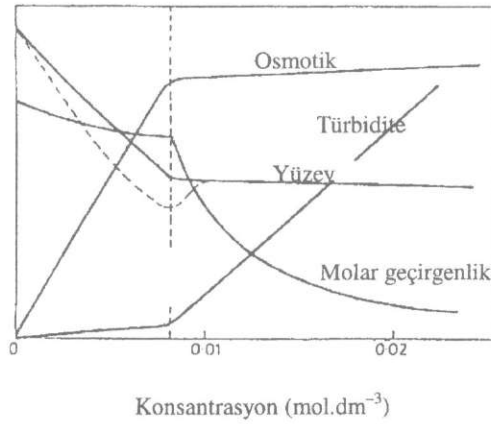
Miselizasyon sonucu, iyonik yüzey etken madde çözeltisinin bazı fiziksel özelliklerinde değişiklik gözlenir.

1. c.m.c.'unun üzerinde iletkenlik azalabilir.
2. Yüzey etken madde, yüzey gerilimi düşürür. Ancak c.m.c.'unun üstünde yüzey gerilim hemen hemen sabit kalır.
3. Isısında azalma olabilir. Çünkü genelde miselizasyon olayı ekzotermik bir olaydır.



Şekil 27. Olası bazı misel şekilleri: (a) sulu ortamlarda küresel misel; (b) Susuz ortamlarda ters misel; (c) Sulu ortamlarda, daha yüksek amfifil konsantrasyonlarında oluşan laminar misel.

Kraft noktası: Misel oluşturan yüzey etken maddelerin, belli bir sıcaklığın üzerinde çözünürlükleri de hızla artar. Bu sıcaklık noktasına “Kraft noktası” denir.



Şekil 28. Sodyum dodesil sülfat çözeltilerinin 25°C'deki fiziksel özellikleri.

Amfifillerin uygulanma alanı: Çözünebilen tek tabakalar oluşturan amfifiller, her bir amfifil için karakteristik olan bir konsantrasyonda (c.m.c.'da) misel meydana getirmek üzere birleşirler. Miseller, kolloidal boyutlarda (1–500 nm) olduklarından ve yüzey etken olmadıklarından kütle içinde yer alırlar, arayüzeyde toplanmazlar.

* Kolloidal elektrolitler (yüzey etken maddeler), bazen, bazı bileşiklerin sulu ve yağlı farmasötik preparatlarda çözünürlüğünü, stabilitesini ve lezzetini (tadını) arttırmada kullanılır.

* Sıvı yüzeyler arasında adsorpsiyonun, farmasötik açıdan bir önemi, bazı yüzey etken maddelerin antibakteriyel etkisidir. Yüzey etken maddeler; kendileri, antibakteriyel etkiye sahip olabildiği gibi, antibakteriyel bileşiklerin aktivitesine de tesir edebilirler. Örneğin, Ascaris'lerin içine heksilrezorsinolün penetrasyonunu, yüzey etken maddenin düşük konsantrasyondaki varlığı artırır. Kurdu hücre duvarı ile sıvı arasındaki yüzey gerilimi, yüzey etken madde tarafından düşürüleceği için heksilrezorsinol, organizma yüzeyine adsorbe olabilir ve yayılabilir. Böylece heksilrezorsinol, Ascaris'lere karşı etkili olur.

* Yüzey etken madde içeren çoğu çözeltiler, hava ile karışıtlarında stabil köpük oluştururlar.

Bir köpük, ince sıvı filmleri içinde hava ceplerinden oluşan nispeten stabil bir yapıya sahiptir. Gaz/sıvı dispersiyonu, köpük yapıcı bir yüzey etken madde tarafından stabilize edilir.

* Alkol, eter, castor yağı ve bazı surfaktanlar gibi köpük kırıcı maddeler, köpük kırmak için kullanılır. Köpükler, eczacılıkta bazan yararlıdır, çoğu kez sıkıcıdır ve engel olunur.

* Yüzey etken maddeler, ilaç absorpsiyonunda (emiliminde) önemli yer tutarlar. Sıvı, katı ve yarı katı ilaçların absorpsiyonunu artırabilirler ve geciktirebilirler. İlaç absorpsiyonu, yüzey etken maddenin membran permeasyonu ile değişebilmektedir.

İlâç absorpsiyonu, yüzey etken maddenin,

- * Konsantrasyonuna,
- * Kimyasal yapısına,
- * Biyolojik membranlar üzerine etkisine,
- * Farmakolojik etki gücüne,
- * İlâç şekillerinin birbiriyle etkileşmesine
- * Etken madde ile olan etkileşmesine

bağlı olarak değişebilir.

Absorpsiyonun, c.m.c.'unun altında arttığı, c.m.c.'unun üstünde ise azaldığı bir takım çalışmalarda belirtilmiştir.

c.m.c.'unun altında absorpsiyonu artırması, yüzey gerilimi düşürmesinden ve ıslatıcı etkisinden ileri gelir.

c.m.c.'unun üstünde ise genellikle absorpsiyonu azaltıcı etkisi görülür. Zira, etkileşme sonucu yüzey etken madde agregatları, biyolojik membrandan geçemeyecek kadar büyüktür. Etkileşme sonucu tutulan ya da çöken ilâç molekülleri absorbe olmazlar.

☆ Katı-sıvı arayüzeylerinde adsorpsiyon

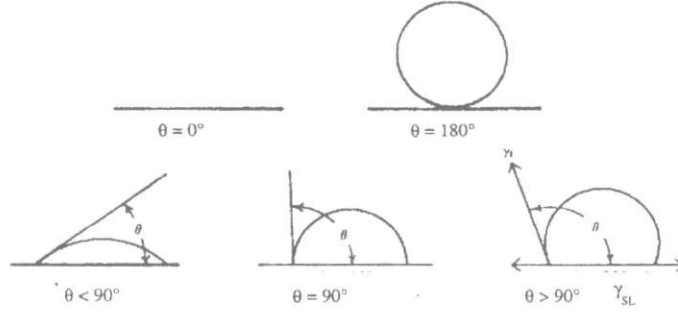
Katı yüzeylere adsorpsiyon, ıslatma ve deterjan etki (temizleme) olaylarını kapsar.

4.5. Islatma ve Değme Açısı

Islatıcı yüzey etken madde: Suda çözündürüldüğünde, katı ile sıvı arasındaki değme açısını azaltan ve yüzey üzerindeki hava fazını bir sıvı faz ile değiştiren surfaktanlara ıslatıcı yüzey etken madde denir.

Bir ıslatıcı maddenin en önemli etkisi, yüzey ile ıslatıcı sıvı arasındaki değme açısını azaltmaktır. HLB değerleri -6-9 dur.

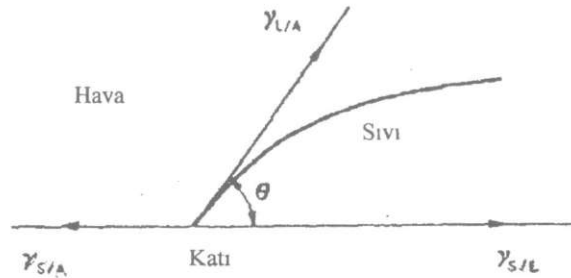
Değme açısı: Bir sıvı damlası ile, bu sıvı damlasının, üzerinde yayıldığı yüzey arasındaki açıdır. Değme açıları 0° 'den 180° 'ye değişebilir. 0° 'de tam ıslanma oluşur. 180° 'de ise ıslanma önemsizdir.



Şekil 29. 0° 'den 180° 'ye kadar olan değme açıları.

- * $\theta = 0^\circ$ ise tam ıslanma vardır.
- * $\theta = 180^\circ$ ise hiç ıslanma yoktur.
- * $\theta < 90^\circ$ ise sıvı ile katı arasında bir etkileşme vardır. Açı, ıslatacak kadar küçük değil, ıslatmayacak kadar da büyük değildir.
- * $\theta = 90^\circ$ ise kısmen ıslanma vardır.
- * $\theta > 90^\circ$ ise ıslanma yoktur.

Katı bir yüzey üzerine bir damla sıvı damlatılırsa, sıvı iyice yayılabilir ya da katı yüzey ile bir değme açısı oluşturarak bir damla şeklinde de kalabilir. Sıvının katı yüzeyinde kalabilmesi için sıvı ile katı arasında etkileşme olması gerekir. Bu da ikisi arasındaki değme açıları ile açıklanabilir.



Şekil 30. Değme açısı.

$$\gamma_{L/A} : \gamma_{\text{sıvı/hava}}$$

A: Hava

$$\gamma_{S/A} : \gamma_{\text{katı/hava}}$$

L: Sıvı

$$\gamma_{S/L} : \gamma_{\text{katı/sıvı}}$$

S: Katı

Bir katı yüzeyine bir sıvı damlası damlatılmış olsun. Katı ile sıvı arasındaki adhezyon kuvveti ($w_{S/L}$), Dupre eşitliğine göre,

$$w_{S/L} = \gamma_{S/A} + \gamma_{L/A} - \gamma_{S/L}$$

şeklinde verilir.

Dengedeysen yüzey ve yüzeylerarası gerilimler şöyle ifade edilebilir:

$$\gamma_{S/A} = \gamma_{S/L} + \gamma_{L/A} \cos \theta \quad (1)$$

Birbiriyle temasta olan 2 yüzeyin adhezyon kuvveti Dupre eşitliğine göre;

$$w_{S/L} = \gamma_{S/A} + \gamma_{L/A} - \gamma_{S/L} \quad (2)$$

olduğu için,

(1) ve (2) eşitliklerinin birleştirilmesi ile diğer bir ifadeyle $w_{S/L}$ denklemindeki $\gamma_{S/A}$ yerine, bunun eşitliği konursa, "Young denklemi" oluşur.

$$w_{S/L} = \gamma_{L/A} (1 + \cos \theta) \quad (\text{Young denklemi})$$

O halde, bir sıvı damlası ile katı yüzey arasındaki adhezyon kuvveti, sıvı damlasının hava ile yaptığı arayüzey gerilim kuvvetinin $(1 + \cos \theta)$ değeri ile çarpımına eşittir.

Değme açısı θ , sıvı-katı arasındaki çekim kuvvetlerinin, sıvının kendi molekülleri arasındaki kohezyon çekim kuvvetlerinden büyük olması (ya da eşit) durumunda çok küçüktür ya da sıfır olabilir.

Yüzey gerilim ne kadar düşük olursa, damla, katı yüzeyde o denli çok yayılır.

Değme açısı, bir sıvının bir katı yüzeyinde dağılmasını değerlendiren bir ölçüdür.

Değme açısı çok küçük ise, damlanın şekli basık ve yayıktır, katının yüzeyini kaplar.

Bazı araştırmacılar, değme açısı ile ıslanma arasındaki ilişki için,

$\theta > 90^\circ$ ise ıslatmaz,

$\theta < 90^\circ$ ise ıslatır

şeklinde yorum yaparlar.

Yağmurluk kumaşlar, kumaşların yüzeyinin, θ değme açısını büyüten maddelerle kaplanmasıdır. Böylece su itici (Water repellency) olurlar.

Tekstil endüstrisinde ipliklerin, yüksek değme açısına sahip maddelerle kaplanması sonucu su itici olurlar, yani suyu, yağmuru geçirmezler.

4.6. Deterjan Etki

Deterjanlık = deterjan etki: Yabancı maddenin, yüzeylerden uzaklaştırılmasını içine alan kompleks bir işlemdir.

Deterjanlar: Kirin uzaklaştırılmasında kullanılan yüzey etken maddelerdir. HLB değerleri 13–16 arasındadır.

Deterjan etki için kullanılan yüzey etken maddenin hidrofilik özelliği fazla olmalıdır.

Deterjanlar; alkollerin sülfatlanmasıyla ya da yağ asitlerinin alkali ile sabunlaştırılmasıyla elde edilir.

Sabunlar, çeşitli uzun zincirli yağ asitlerinin Na ve K tuzları olup, gliseridlerin (yağların) alkaliler ile saponifikasyonu sonucu ele geçer.

Islanma Mekanizması: Kir; katı ya da sıvı olabilir. Katı olarak, katı yağ, adsorbe olmuş tuzlar, karbon ve doğal partiküller, tozlar örnek verilebilir. Sıvı kire ise sıvı yağ örnek gösterilebilir.

Deterjan etki: katı yüzeyindeki kirin ayrılmasını ve ayrılan bu kirin, katı yüzeye tekrar dönmemesini sağlar. Kir ile katı yüzey arasındaki yüzey geriliminden dolayı olan bir olaydır ve adhezyon işidir.

Kir partikülü ile katı yüzey arasındaki adhezyon işi aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$w_{\text{katı/kir}} = \gamma_{\text{kir/su}} + \gamma_{\text{katı/su}} - \gamma_{\text{katı/kir}}$$

Deterjan; $\gamma_{\text{kir/su}}$ ve $\gamma_{\text{katı/su}}$ 'ini düşürür ve dolayısıyla $w_{\text{katı/kir}}$ azalır. Sonuçta hafif bir mekanik etki ile kir, katı yüzeyden kolaylıkla ayrılır.

Eğer kir akışkan bir madde ise (yağ gibi), bunun uzaklaştırılması, bir “değme açısı olayı” olarak değerlendirilebilir. Ortama verilen ısı (-45°C), katı-yağ-su arasındaki değme açısını artırır. Yağ küresel hale geçer, kir (yağ) toparlanır ve deterjan, hidrofobik kısmı kire (yağa), hidrofilik kısmı suya yönlenecek şekilde kiri ve katıyı sarar, katı, yüzeyden kolayca ayrılacak hale geçer. Suyun mekanik etkisi ile sürüklenerek yüzeyden uzaklaştırılır.

45°C 'ye kadar sıcaklığı arttırmanın, deterjan etki üzerinde oldukça önemli etkisi vardır. Zira birçok yağlar bu sıcaklığın altında erirler. Daha fazla sıcaklığın deterjan etki üzerine katkısı azdır.

Deterjan etki mekanizması: İyi bir deterjan, aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır.

1. Deterjan, temizleyeceği yüzeyi ıslatmalıdır, yani düşük değme açısı göstermelidir.

2. Katı ile kir arasına girerek, kiri ayırabilmelidir.

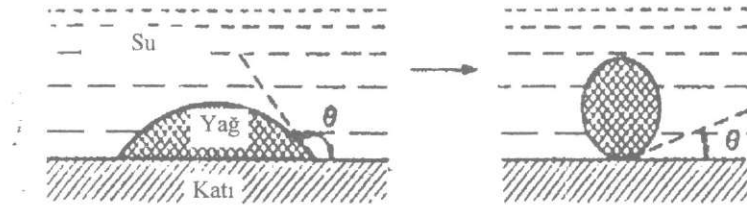
3. Ayırdığı kirin, temizlediği yüzeye tekrar gitmesini engellemesi gerekir. Bunu da ya kiri çözündürerek ya da kirin yüzeyini kaplayarak yapabilir.

En iyi ıslatıcı özellik için, homolog bir seride "CH₂" sayısının artması gerekir. Optimum ıslatma etki ~18 C'lı surfaktanlarda görülür. İyi ıslatıcılarda CH₂ grubunun artması ile küçük moleküllerin yüzeye adsorpsiyonları kolaylaşır. Temizleme özelliğinin 14 C'lu olanlarda daha fazla olduğu bulunmuştur.

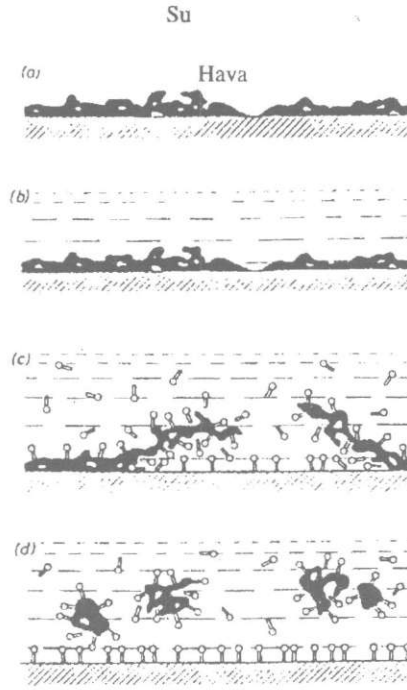
K sabunları suda daha kolay çözünür. Doymamış yağ asitlerinden oluşan sabunlar doymuş olanlara nazaran daha yumuşaktır.

Sabunların dezavantajları;

- * Temizlenecek ortam hafif asidik ise sabun, yağ asitlerine dönüşür.
- * Sert su kullanıldığında su ile sabun reaksiyona girer ve istenmeyen bileşikler meydana gelir. İstenmeyen bu etkiler, Na₂CO₃ ve Na fosfat eklenmesiyle azaltılabilir.



Şekil 31. Deterjanların temizleme mekanizmalarının şematik gösterilişi.



Şekil 32. Katı bir yüzeyden, kirin, deterjan ve mekanik etki ile uzaklaştırılması.

(a) Yüzey, yağlı bir kir ile kaplı.

(b) Yüksek yüzey gerilim ve ıslatmada etkisiz oluşu nedeniyle su, kiri çıkaramaz.

(c) Deterjan suya eklenir. Deterjan moleküllerinin hidrofobik kısmı hem kirin hem de katı yüzeyin üstünde bir sıra oluşturur. Böylece katı ile kir arasındaki adhezyonu azaltır. Kir, mekanik etki ile kolayca uzaklaştırılabilir.

(d) Deterjan molekülleri, kirin etrafında ve temizlenmiş yüzeyde adsorplanmış bir tabaka oluşturduğu için kir, çözeltide süspansiyon haline geçmiştir.

4.7. Yüzme Olayı (= Flotasyon)

Bir maddenin yüzmesi ya da çökmesi, aşağıdaki faktörlere bağlıdır:

* Değme açısı: değme açısı yüksek ise yüzme olayı oluşur.

* Total değme parametreleri

* Sıvının yüzey gerilimi (γ) düşük ise batma, yüksek ise flotasyon gözlenir.

* Etkili ağırlık yani gerçek ağırlığın yer değiştirme ile düzeltilmiş şekli.

Katı bir maddenin yüzebilmesi için, yukarı doğru çekime sebep olan kuvvetlerin, katı maddenin görünür ağırlığını dengelemesi, en az eşit olması gerekir. Bu da değme açısına bağlıdır.

Değme açısı prensipleri yardımıyla, ördeklerin suda yüzebilme olayı açıklanabilir: Ördekler, gagaları ile tüylerini yağlayarak ve ayrıca tüyleri arasında bulunan açıklıklar yardımıyla, değme açıları artmış olduğundan yüzerler. Ördek, deterjanlı su bulunan bir kaba bırakılırsa batar.

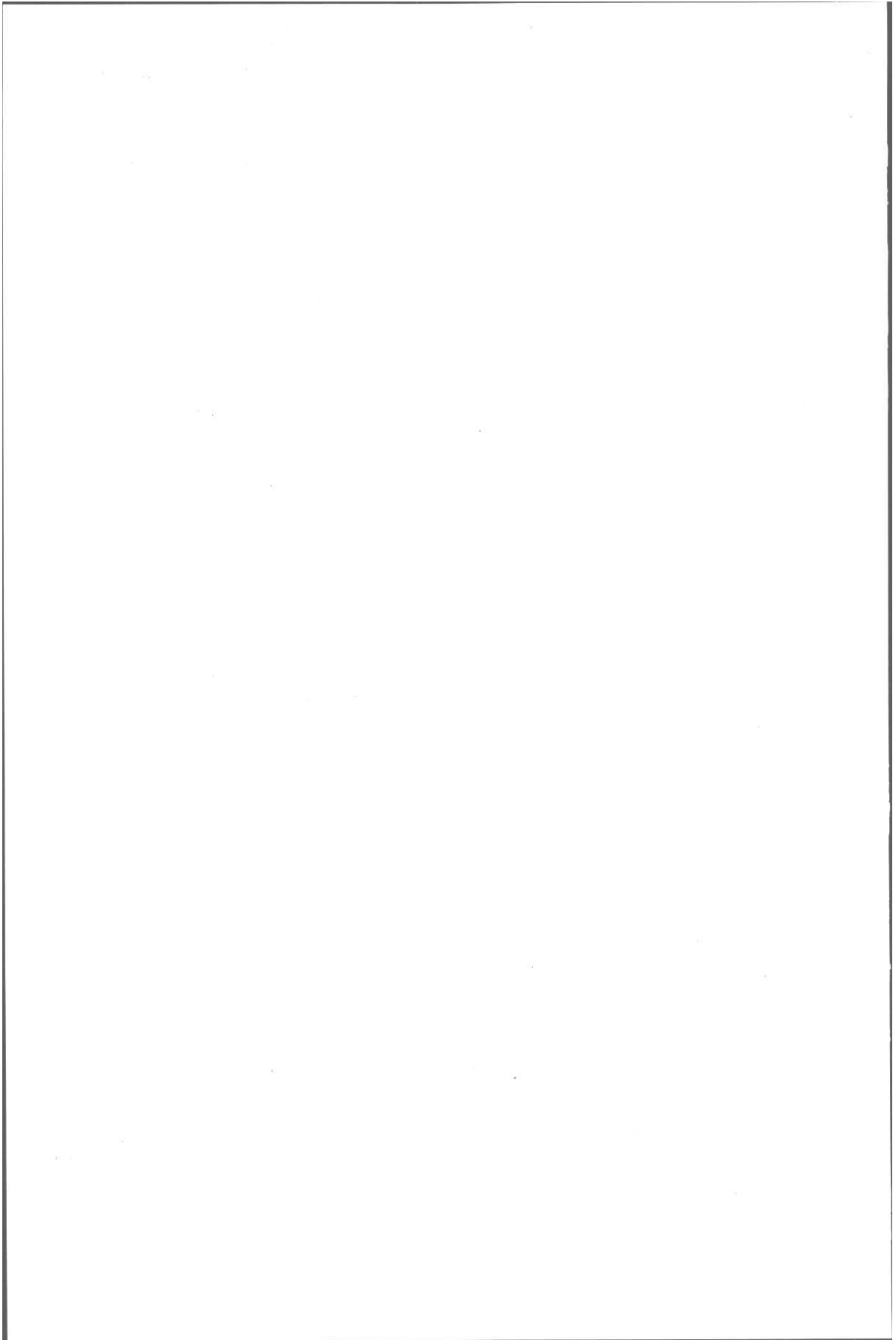
Yağlanan bir iğne, suya bırakılırsa yüzer. Çünkü değme açısı artırılmıştır.

Denilebilir ki, değme açısı; yağlamakla ya da deterjan ile değiştirilebilir.

Birçok filiz haldeki metal, toplayıcı yağlar ile yağlanarak yağ, filize kuvvetle adsorbe ettirilerek filiz su yüzeyinde yüzdürülebilir.

Sıvıya daldırılan cismin yüzeyi yeterince hidrofobik ise, gaz kabarcıkları yüzeyine tutunur ve yüzey ile su arasındaki değme açısı artırılır. Yeterli kabarcık tutunmuş ise, ortalama yoğunluk, sıvının yoğunluğunun altına düşer ve cisim yükselir.

Yeterli bir flotasyon için değme açısı 50° – 75° olmalıdır. Bu açı için, partiküllerin yüzeyinin % 5'i hava kabarcığı ile kaplanmalıdır.



BÖLÜM 5

KOLLOİDLER^{1-3,5-11}

Dispersiyonlar, W. Oswald'a göre, dispers faz partiküllerinin çapına (d) göre 3 sınıfa ayrılır.

Tablo 8. Dispers sistemlerin partikül boyutları.

Kaba dispersiyonlar	Kolloidler	Moleküler dispersiyonlar
$d > 500 \text{ nm}$	$d = 1 \text{ nm} - 500 \text{ nm}$	$d < 1 \text{ nm}$

Kolloid bilimi, dispers faz taneciklerinin 1 nm'den 1000 nm'ye (1 μm 'ye) kadar büyüklükte bulunduğu sistemlerle ilgilidir.

Sistem, büyük moleküller ya da küçük partiküller içerir. Çoğu kolloidal sistemler heterojen sistemlerdir.

Kolloidal sistemlerle, kolloidal olmayan sistemler arasında keskin bir sınır yoktur. Örneğin damlacık büyüklüğü 1 μm (1000 nm) civarında olan emülsiyonların kolloidal sistemlere dahil edilmesi uygundur.

Kolloid bilimi, doğal sistemlerle, özellikle proteinlerle çalışırken fizikokimyasal tekniklerin uygulanışında özellikle önemlidir.

Kolloid biliminde, sentetik yüksek polimerler diğer önemli bir alanı oluşturur.

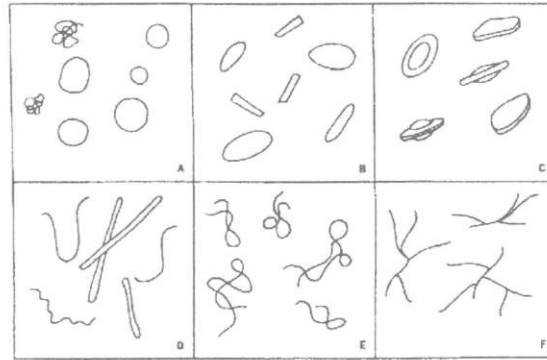
Endüstriyel pratikte kolloidal olaya sık rastlanır. Plâstikler, kauçuk, boya, deterjanlar, kağıt, gıda maddeleri, dokuma; çöktürme, kromatografi ve iyon değiştirme, flotasyon ve heterojen kataliz, kolloidal boyutlara giren bir kaç materyal ve tekniğe örnektir.

Kütlesel ve moleküler düzeyde, maddelerin davranışlarını açıklayan fizik ve kimyanın doğal yasaları da kolloidal duruma uygulanabilir. Kolloidal sistemlerin özelliklerine etki eden faktörler olarak,

- * Partikül büyüklüğü
- * Partikül şekli ve esnekliği
- * Partikül - partikül etkileşmesi
- * Partikül - çözücü etkileşmesi

sayılabilir.

Kolloidal dispersiyonların viskozitesi, dispersfaz partiküllerinin şekillerinden etkilenir.



Şekil 33. Kolloidal partiküllerin olası bazı şekilleri: (A) küre ve globüller; (B) kısa çubuklar ve elipsoidler; (C) elipsoid ve flake'ler; (D) uzun çubuklar ve iplikler; (E) gevşekçe sarılmış iplikler; (F) dallanmış iplikler.

5.1. Kolloidal Sistemlerin Sınıflandırılması

Kolloidal sistemler, 3 grup şeklinde sınıflandırılabilir:

1. Kolloidal dispersiyonlar: Yüksek yüzey serbest enerjileri nedeniyle termodinamik yönden stabil değildirler ve irreversibl sistemlerdir ve faz ayrışmasından sonra kolayca eski hallerine dönemezler.

2. Doğal ya da sentetik kaynaklı makromoleküllü maddelerin gerçek çözeltileri: Bunlar, termodinamik yönden stabildirler ve geri dönüşlü (reversibl) olup katı madde çözücüden ayrıldıktan sonra tekrar kolayca eski haline dönebilirler.

3. Assosiyasyon “Association” kolloidleri: Bazan kolloidal elektrolitler olarak kabul edilir. Termodinamik yönden stabildirler.

Kolloidal dispersiyonlarda, dispers fazı oluşturan partiküller, dağıldıkları dispersiyon ortamı ile kendi arasında belirgin ayrılma yüzeyi oluşturacak kadar, yeterli büyüklüktedir. Bu nedenle, basit kolloidal dispersiyonlar 2 fazlı sistemlerdir. Bu fazlardan biri “dispers faz”, diğeri ise “dispersiyon fazı”dır. Partiküller, dispers fazı; partikülerin içinde dağıldıkları ortam da dispersiyon fazını oluşturur.

Dispersiyonların fiziksel yapısı, doğal olarak bu fazlara bağlı olur. Örneğin, o/w emülsiyonu ile w/o emülsiyonları içerik yönünden aynı olmakla birlikte fiziksel özellikleri, dikkate değer bir şekilde farklıdır.

Tablo 9. Kolloidal dispersiyonların tipleri.

Dispers faz	Dispersiyon ortamı	Tipi	Örnek
Sıvı	Gaz	Sıvı aerosol	Sis, sıvı spreylar
Katı	Gaz	Katı aerosol	Duman, toz
Gaz	Sıvı	Köpük	Sabun çözeltilerindeki köpük yangın söndürücü köpük
Sıvı	Sıvı	Emülsiyon	Süt, mayonez
Katı	Sıvı	Sol (kolloidal süspansiyon); Pasta (yüksek katı konsantrasyonu)	Altın solü, gümüş solü; Diş macunu
Gaz	Katı	Katı köpük	Polistiren
Sıvı	Katı	Katı emülsiyon	Opal, inci
Katı	Katı	Katı süspansiyon	Pigmentlenmiş plâstikler

Soller ve emülsiyonlar, kolloidal dispersiyonların en önemli tipleridir.

Sol: Sol terimi, kolloidal süspansiyonları, makropartiküllü süspansiyonlar-dan ayırtetmek için kullanılır. Bununla beraber keskin bir sınır yoktur.

Hidrosol: Kolloidal dispersiyon, dispersiyon ortamı olarak su içerdiğinde "hidrosol" adını alır.

Köpükler: Bunlar biraz farklıdır, fakat dispersiyon ortamındaki partiküller, kolloidal boyutlardadır.

Yüzeylerarasının önemi: Kolloidal dispersiyonlarda temel özellik, partiküllerin hacimlerine oranla büyük alanlı olmalarıdır. Dispers faz ile dispersiyon ortamı arasındaki arayüzeylerde adsorpsiyon ve elektriksel çift tabaka etkileri gibi karakteristik yüzey etkileri belirgindir ve sistemin fiziksel özelliklerinin tayininde büyük rol oynarlar. Bu yüzden yüzey kimyası, kolloid bilimi ile yakından ilgilidir.

Liyofilik ve liyofobik sistemler: Liyofilik (sıvı seven) ve liyofobik (sıvıdan kaçan) terimleri, yüzeyin ya da fonksiyonel grubun ıslanma ya da çözünme meylini belirtmek için sıkça kullanılır.

Eğer, sıvı ortam su ise, hidrofilik ve hidrofobik terimleri kullanılır.

Hidrofilik: Su seven

Hidrofobik: Sudan kaçan

Liyofilik yüzeyler, liyofobik ya da tersi yapılabilir. Örneğin, temiz cam yüzeyi hidrofilik olup, mumla kaplanırsa hidrofobik hale gelir; o/w emülsiyonlarında hidrokarbon damlaları hidrofobiktir, emülsiyona protein ilâvesiyle hidrofilik hale getirilebilir. Protein molekülleri, damlaların yüzeyine adsorplanarak hidrofilik özellik kazandırır.

Yüzey aktivite olaylarında bu su sevmeme ve su sevmeme terimleri özellikle yararlıdır. Yüzey aktif maddelerin molekülleri, yüzeylerarasında kuvvetli bir çekime sahiptir. Zira hem hidrofilik hem de lipofilik bölgeler içerirler. Dispers partiküller ile dispersiyon ortamı arasında çekim yoksa yani liyofobik ise partiküller ıslanmayacak, dağılma olmayacaktır.

Proteinler, hidrokarbon kısımları ile kısmen hidrofobik olup peptid kısımları, amino ve karboksil grupları ile de kısmen hidrofildir.

Kolloid sözcüğü, Thomas Graham tarafından, zamk ya da jelatin anlamına gelen "kola" kelimesinden türetilmiştir.

Kolloidlerin özellikleri de ilk kez yine, Thomas Graham tarafından belirlenmiştir. Thomas Graham, kristal yapıda madde içeren çözeltilerin membrandan kolaylıkla geçerken; kolloidlerin, çok yavaş ya da hiç geçmediğini saptamıştır.

Kristalloid maddeler, düşük molekül ağırlıklı ve kristal yapıda olan maddelerdir. Şeker ve NaCl örnek olarak gösterilebilir.

Oysa kolloidler, proteinler ve zamklar gibi yapışkan yapıdadırlar.

Kolloidal sistemler, dispersiyon ortamının molekülleri ile dispers faz partikülleri, molekülleri veya iyonları arasındaki etkileşmeye dayalı olarak üç grup halinde en iyi sınıflandırılır.

1. Liyofobik kolloidler = Liyofobik kolloidal dispersiyonlar: Dispers faz ile dispersiyon ortamı arasında çok az etkileşim ve çok az bir çekme kuvveti vardır ve bunlar, termodinamik olarak stabil olmayan sistemlerdir. Dispersiyon ortamı su ise hidrofobik olarak adlandırılır. İnorganik tuzların, kükürt, gümüş ve altının dispersiyonları gibi. Bunlar, irreversibl kolloidlerdir.

2. Liyofilik kolloidler = liyofilik kolloidal dispersiyonlar: Dispers faz ile dispersiyon ortamı arasında etkileşme ve ilgi büyüktür. Kolloidal tanecikler kolayca dağılır. Termodinamik olarak stabildirler.

Dispersiyon ortamı su ise hidrofilik olarak adlandırılır. Jelatin çözeltisi ve kauçuğun benzendeki çözeltisi örnektir. Reversibl kolloidlerdir.

3. Amfifilik kolloidler = Assosiyasyon kolloidleri = Miseler kolloidler: Amfifilik moleküller, aynı molekülde zıt elektriksel yük taşırlar. Hem liyofobik, hem liyofilik özelliktedir. Çok düşük konsantrasyonlarda ya da düşük sıcaklıklarda amfifilik moleküller aralarında gruplaşır ya da assosiyasyonlar (miseller) oluştururlar. Bu sistemler, miseler kolloidler olarak da adlandırılır. Sabunlar, ve birçok sentetik yüzey etken maddeler, assosiyasyon kolloidlerine örnektir.

5.2. Kolloidal Sistemlerin Özellikleri

(1) Optik özellikleri; (2) kinetik özellikleri; (3) elektriksel olmak üzere başlıca üç grupta incelenebilir.

1. Optik özellikleri

* **Faraday-Tyndall etkisi:** Kuvvetli bir ışık demeti, kolloidal solden geçirilirse, kolloidal partiküller tarafından ışığın dağıtılması (yayılması) sonucu görünür bir koni oluşur. Bu, Faraday-Tyndall etkisidir. Faraday-Tyndall olayı, gerçek çözeltelerde gözlenmez. Zsigmondy tarafından geliştirilen ultramikroskop ile Tyndall konisini oluşturan ışıklı noktaların incelenmesi mümkün olur. Kolloidal partiküller doğrudan görülemeseler de ışıklı noktalar, partiküller ile ilişkilidir, gözlenebilir ve sayılabilirler. Son yıllarda, moleküler ve kolloidal boyutlardaki partiküllerin, büyüklük, şekil ve yapılarının gözlenmesinde elektron mikroskobu yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu mikroskop ile aralarında 5 Å uzaklık bulunan iki partikül ayırtedilebilmektedir. Oysa optik mikroskop için bu uzaklık 2000 Å'dur.

* **Işık dağıtması:** Kolloidlerin ışığı dağıtma özelliği, Faraday-Tyndall etkisine dayanır ve genellikle kolloidlerin molekül ağırlığının tayininde kullanılan bir yöntemdir. Aynı zamanda, partiküllerin büyüklük ve şekilleri hakkında bilgi elde etmek için de kullanılır. Işık dağılımı, türbidite (τ) terimleri ile tanımlanabilir.

Türbidite: 1 cm çözeltilerden geçen ışığın dağılmasına bağlı olarak şiddetindeki fraksiyonel azalmadır.

Türbidite, dispers fazın verilen bir konsantrasyonunda, liyofilik kolloidin molekül ağırlığı ile orantılıdır. Birçok liyofilik kolloidin türbiditesi düşük olduğu için geçen ışığın ölçülmesinden çok, dağılan ışığın ölçülmesi daha uygundur. Bu durumda, kullanılan ışığın dalga boyuna kıyasla küçük olan, partikülün boyutları tarafından sağlanan dağılan ışığın şiddetinden türbidite hesaplanabilir. Kolloidin molekül ağırlığı, aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir.

$$H_c / \tau = 1/M + 2Bc$$

τ : Türbidite

c: Katının konsantrasyonu (g/cm^3)

M: Ortalama molekül ağırlığı

B: Etkileşim sabiti

H: Belli bir sistem için sabittir.

$$H = \frac{32\pi^3 n^2 (dn/dc)^2}{3\lambda^4 N}$$

λ : Dalga boyu (cm^{-1})

n: λ dalga boyunda, c konsantrasyonundaki çözeltinin kırılma indisi

dn/dc: c konsantrasyonu ile kırılma indisindeki değişim

N: Avogadro sayısı ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

2. Kinetik özellikleri:

Kolloidal sistemlerin bazı özellikleri, partiküllerin dispersiyon ortamlarına göre hareketleri ile ilgili olup bu kapsama,

* Termal olanlar:

*Brown hareketi

*Difüzyon

*Osmotik basınç

* Yer çekimi etkisi ile olan:

*Sedimentasyon

* Dıştan uygulanan etki ile olan:

*Viskozite

gibi özellikler girmektedir.

* **Brown hareketi:** Zsigmondy, mikroskop alanındaki kolloidal partiküllerin gelişigüzel hareketini betimlemiştir. Robert Brown 1827 yılında bu olay üzerinde çalışmıştır. Dispersiyon ortamında, ~ 5 µm boyutundaki partiküller gelişigüzel hareket ederler. Bu hareket, partiküllerin dispersiyon ortamı molekülleri tarafından bombardımanı sonucu oluşur. Hareket hızı, partikül boyutunun küçülmesi ile artar; viskozitesinin artması ile de azalır. Gliserin ve benzer ajanların eklenmesi ile Brown hareketi azaltılabilir ve durdurulabilir.

* **Difüzyon:** Birbirinden yarı geçirgen bir zar (membran) ile ayrılmış bulunan iki bölgenin, dispers faz konsantrasyonunun yüksek olanından düşük olanına, her iki bölgede konsantrasyonların eşitlenmesine dek, katı ve çözücü moleküllerinin birlikte geçişi olarak tanımlanabilir.

Difüzyon, Brown hareketinin doğrudan bir sonucudur.

“Birinci Fick yasası”na göre, “S” alanına sahip bir yüzeyin karşı tarafına “dt” zamanında difüzlenen maddenin “dq” miktarı, “dx” mesafesi içindeki “dc” konsantrasyon değişimi ile doğrudan orantılıdır. Aşağıdaki eşitlik ile gösterilir:

$$dq = -DS \frac{dc}{dx} dt \quad [1. \text{ Fick Yasası}]$$

dq: dt zamanında S alanından difüzlener madde miktarı

D: Difüzyon katsayısı (dc/dx olduğunda birim zamanda birim alandan karşıya difüzlener madde miktarı)

S: Maddenin difüzlendiği yüzeyin alanı.

dc/dx: Konsantrasyon gradyanı

dt: Maddenin difüzlener süresi

(-): Konsantrasyonun gittikçe düşmesi

Eğer kolloidal partiküllerin küresele yakın olduğu varsayılırsa, Sutherland ve Einstein tarafından ileri sürülen aşağıdaki eşitlik ile partikül yarıçapı ve partikül ağırlığı veya molekül ağırlığı hesaplanabilir.

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta rN}$$

D: Difüzyon katsayısı (Fick yasasından elde edilen)

R: Molar gaz sabiti

T: Mutlak sıcaklık

η : Çözücünün viskozitesi

r: Küresel partikülün yarıçapı

N: Avogadro sayısı

Ölçülen difüzyon katsayısı kullanılarak yumurta albumini, hemoglobin gibi küresele yakın moleküllerin molekül ağırlıkları aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta N} \sqrt{\frac{4\pi N}{3M\bar{v}}}$$

M: Molekül ağırlığı

\bar{v} : Kısmî spesifik hacim (dansite ölçümlerinden elde edilen, katının 1 gramının cm^3 olarak hacmi)

* **Osmotik basınç:** Osmoz olayındaki geçiş sırasında, çözücü moleküllerinin yarı geçirgen zar üzerine yapmış oldukları basınca “osmotik basınç” adı verilir.

* Osmoz : Birbirinden yarı geçirgen bir zar ile ayrılan iki bölgenin, çözücü konsantrasyonunun yüksek bulunduğu bölgeden düşük olanına, her iki bölgede çözücü konsantrasyonu eşit oluncaya kadar yalnızca çözücü moleküllerinin geçişi olarak tanımlanabilir.

Seyreltik bir çözeltideki kolloidin molekül ağırlığı, Van't Hoff eşitliği yardımı ile hesaplanabilir. Van't Hoff eşitliği,

$$\pi = cRT$$

ile verilmektedir.

π : Osmotik basınç

c: Madde konsantrasyonu

R: Gaz sabiti

T: Mutlak sıcaklık

c yerine c_g/M konulduğunda

$$\pi = \frac{c_g}{M} RT$$

eşitliği elde edilir.

c_g : Çözeltideki katı madde konsantrasyonu (g/L)

M: Katının molekül ağırlığı

* **Sedimentasyon:** Dispers sistemlerde, dispers fazı oluşturan partiküllerin dansitesi, dispersiyon ortamının dansitesinden fazla olduğunda partiküller, yer çekiminin etkisi ile çökme gösterirler. Küresel partiküllerin çökme hızı Stokes yasası ile verilmektedir:

$$v = \frac{2r^2 (\rho_s - \rho_0) g}{9\eta_0} \quad \text{veya} \quad v = \frac{d^2 (\rho_s - \rho_0) g}{18\eta_0}$$

v: Partiküllerin çökme hızı

ρ_s : Partiküllerin dansitesi

ρ_0 : Dispersiyon ortamının dansitesi

g: Yerçekiminin ivmesi

η_0 : Dispersiyon ortamının viskozitesi

r: Partiküllerin yarıçapı

d: Partiküllerin çapı

Küresel, partikül şekli ve büyüklüğü açısından nonuniform olan seyreltik sistemler için Stokes eşitliği,

$$v = K \frac{d^2 (\rho_s - \rho_0) g}{\eta_0}$$

olarak verilmektedir. Burada K, deneysel olarak saptanan bir sabittir.

Stokes eşitliği, küresel, uniform ve 0,5 μm 'den büyük partiküller için geçerlidir. Kolloidal dispersiyonlarda partiküller 0,5 μm 'den küçük olup Brown hareketi nedeniyle ortamda süspande halde tutuldukları için çökme göstermezler. Çökmeleri için santrifüj gibi daha fazla kuvvete gerek vardır.

* **Viskozite:** Bir sistemin, uygulanan gerilim altında akmaya karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanabilir.

Bir sıvı ne kadar viskoz ise, belli bir hızla akması için uygulanması gereken kuvvet o denli büyüktür. Viskozite arttıkça, direnç de fazlaşır.

Seyreltik kolloidal sistemlerin viskozite verileri, dispers fazın molekül ağırlığının elde edilmesine ve partikül şekli hakkında bilgi edinilmesini sağlar.

Einstein, küresel partiküllü seyreltik kolloidal dispersiyonlara uygulanabilen ve hidrodinamik teoriye dayanan bir akış eşitliği geliştirmiştir:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \phi)$$

η_0 : Dispersiyon ortamının viskozitesi

ϕ : Kolloidal partiküllerin hacim fraksiyonu

η : ϕ varlığında dispersiyonun viskozitesi

Hacim fraksiyonu ise, partiküllerin hacminin, dispersiyonun total hacmine bölünmesi sonucu elde edilen değer olarak tanımlanabilir.

η_0 ve η değerleri, kılcal bir viskozimetre kullanılarak saptanabilir.

Bu eşitliğe göre bazı viskozite katsayılarının tanımı yapılabilir.

Einstein eşitliği yardımıyla, rölatif viskozite (η_{rel}), spesifik viskozite (η_{sp}) ve gerçek viskozite [η] gibi bazı viskozite katsayıları tanımlanabilmektedir.

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2.5 \phi$$

$$\eta_{sp} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = 2.5 \phi \quad \text{veya} \quad \frac{\eta_{sp}}{\phi} = 2.5$$

Hacim fraksiyonu, konsantrasyon ile doğrudan ilgili olduğundan,

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = k$$

yazılabilir ve bu da en iyi,

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = k_1 + k_2c + k_3c^2$$

şeklinde ifade edilebilir. η değerinin çeşitli konsantrasyonlarda saptanması ile ve η_0 değerinin bilinmesi ile η_{sp} , ilgili denklem yardımıyla hesaplanabilir.

η_{sp}/c değeri, c 'ye karşı grafiğe geğirildiğinde ve doğru uzatıldığında, bu doğrunun keşişim değeri k_1 'dir. Bu sabit, geręek viskozite $[\eta]$ olarak bilinir ve polimerlerin yaklaşık molekül ağırlıklarının hesaplanmasında kullanılır. Mark-Houwink eşitliğine gore,

$$[\eta] = KM^a$$

olup K ve a , birer sabittir ve belirli bir polimer-ozucu sistemi için karakteristiktir. $[\eta]$ 'nın olulmesi ve K ile a 'nın bilinmesiyle molekül ağırlığı hesaplanabilmektedir.

3. Elektriksel zellikleri:

Dispers sistemlerin yüzey ve yüzeylerarası elektriksel özellikleri, kolloidal dispersiyonlar için de geçerlidir.

Kolloidal dispersiyonlarda, kolloidal partiküller de değişik yollar ile kazanılmış elektrik yükü taşırlar. Elektriksel zellikleri, taşımış oldukları elektrik yükünden etkilenir.

Kolloidal partiküller ile dispersiyon ortam sıvısı arasındaki arayüzeyde yine elektriksel bir çift tabaka yer alır. Nernst potansiyeli ile Zeta potansiyeli arasındaki ilişki, ayrıca partikllerarası uzaklığa bağlı olarak potansiyel enerjinin değişmesi kolloidal dispersiyonlar için de önem taşır.

5.3. Kolloidal Sistemlerin Stabilitesi

Bir kolloidal partikülün üstünde elektrik yükünün yokluğu ya da varlığı ve büyüklüğü; kolloidal sistemlerin stabilitesinde önemli bir faktordr.

Stabilizasyon başlıca 2 Şekilde başarılır:

1. Dispers partiküllerin bir elektrik yükü ile yüklenmesi sağlanarak.

2. Her partikülün koruyucu solvent tabakası ile çevrenmesi sağlanarak ki bu, partiküllerin Brown hareketleri sonucu birbirleriyle çarpışmalarında birbirlerine karşılıklı yapışmalarını önler. Bu şık, liyofilik sollar söz konusu olduğu takdirde önem taşır.

Liyofilik kolloidler ve assosiyasyon kolloidleri, termodinamik yönden stabildirler. Gerçek çözelti halindedir ve tek fazdan oluşurlar.

Bir liyofobik kolloid ise, termodinamik yönden instabildir. Bu sollarde partiküller, sadece yüzeylerindeki yüklerin varlığı ile stabilize edilirler.

Benzer yükler itme oluşturur ve partiküllerin koagülasyonunu önler. Eğer dializ ile sistemden iyonların son kalıntıları uzaklaştırılacak olursa, partiküller kümeleşir (aglomerat) ve toplam yüzey alanlarını küçültürler. Kümeleşme sonucu partikül büyüklüklerinin artması nedeniyle hızla çökerler. Bu nedenle, liyofobik bir sole, az miktarda elektrolit eklenmesi, partiküllere bir yük vererek sistemi stabil duruma meylettirir.

Partiküllerin maksimum adsorplayabileceği gerekli miktardan fazla elektrolit ilavesi, bazen zıt iyonların yığılması ile sonuçlanır ve zeta potansiyeli kritik değerin altına düşürür. Kritik potansiyel, suda çok küçük disperse edilmiş yağ damlacıklarında (oil hidrosol) yaklaşık 40 milivoltur. Bu yüksek değer, nispeten fazla instabiliteye işaret eder. Diğer taraftan bir altın solünün kritik zeta potansiyeli, yaklaşık sıfırdır. Bu partiküllerin stabilizasyonu için, çok küçük bir yüke gereksinim vardır.

Koruyucu kolloid etkisi: Zıt yüklü hidrofobik bir kolloide, az miktarda hidrofobik bir kolloid ya da hidrofilik bir kolloid eklenmesi, partiküllerin koagülasyonuna yol açabilir. bunun nedeni zeta potansiyelinin kritik değerin (genellikle 20–50 milivolt) altına düşmesidir. Bazılarına göre ise, hidrofobik partikülleri çevreleyen iyonik tabakanın kalınlığının azalması ve partiküller arasındaki kulombik “coulombic” itme kuvvetinin düşmesidir.

Sisteme fazla miktarda hidrofilik kolloid eklendiğinde, hidrofobik partiküllerin üzerinde hidrofilik kolloidin adsorplanmasıyla sistem stabilize olur. Bu olay, “koruma” ve eklenen hidrofilik sol de “koruyucu kolloid” olarak bilinir.

Koruyucu özellik çoğu kez “altın sayısı” terimi ile ifade edilir.

Altın sayısı: 10 mL kırmızı altın solü üzerine 1 mL % 10 NaCl çözeltisi eklendiğinde oluşan kırmızı rengin maviye dönmesini engelleyen hidrofilik kolloidin mg miktarıdır.

Altın sayısı daha küçük olan hidrofilik kolloidlerin koruyucu etkisi daha büyük olur.

5.4. Tedavide Kullanılan Kolloidal Preparatlar

Kolloidal gümüş (Argentum colloidal): Collargol adıyla bilinir. %70 Ag içerir. Antiseptik ve zayıf bakterisittir. Merhem ve kolir halinde kullanılır. %1–5’lik çözeltileri kolir olarak kullanılır.

Gümüş proteinat (Argentum proteinicum): Protargol olarak bilinir. % 8 Ag içerir. Bakterisid ve iyi bir antiseptiktir. Suda çözünür. Kulak ve göz iltihaplarında, gonorede, sistitte, varis ülserlerinde kullanılır.

Gümüş vitellinat (Argentum vitellanicum): Argyrol adıyla bilinir. % 20 Ag içerir. Suda çok çözünür. Protargol gibi kullanılır.

Altın solü: Radyoaktif altın (Au^{198}), içeren, steril ve projensiz parenteral bir preparattır. Seada, intraperitoneal yolla kullanılır. Mutat dozu, 30-50 miliküridir.

KAYNAKLAR

1. A. Martin, J. Swarbrick, A. Cammarata, *Physical Pharmacy*, 3rd Ed., Lea and Febiger, Philadelphia, 1983.
2. C.T. Rhodes, Disperse Systems: Solubilized Products, Suspensions, and Emulsions, in *Modern Pharmaceutics* (G.S. Banker, C.T. Rhodes, eds.), Vol. 7, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, USA, pp. 329-357, 1979.
3. E.A. Rawlins, *Bentley's Textbook of Pharmaceutics*, 8th Ed., Buillièrè Tyndall, London, pp. 3-100, 1977.
4. J.T. Carstensen, Fundamental Solids Concepts, *Pharmaceutics of Solids and Solid Dosage Forms*, John Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto, pp. 1-35, 1977.
5. E.L. Parrott, *Pharmaceutical Technology*, Burgess Publishing Company, Minneapolis, USA, 1971.
6. L. Lachman, H.A. Lieberman, J.L. Kanig, *The Theory and Practice of Industrial Pharmacy*, 3rd Ed., Lea and Febiger, Philadelphia, 1986.
7. Ş. Geçgil, *Farmasötik Teknolojiye Başlangıç*, Cihan Matbaacılık, İstanbul, pp. 252-280, 1991.
8. E. İzgü, *Farmasötik Teknoloji I*, Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara, pp. 175-201, 1984.
9. D.J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, 2nd Ed., Butterworths and Co., London, 1970.
10. E.L. Parrott, V. Saski, Polyphasic Systems, *Experimental Pharmaceutics*, 4th Ed., Burgess Publishing Company, Minneapolis, Minnesota, pp. 192-254, 1977.
11. J.M. Falklewicz, Theory of Suspensions, in *Pharmaceutical Dosage Forms, Disperse Systems* (H.A. Lieberman, M.M. Rieger, G.S. Banker, eds.), Vol. 1, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, pp. 13-48, 1988.

ÇOK FAZLI SİSTEMLER I
YÜZEY KİMYASI VE KOLLOİDLER

Düzeltilme

Sayfa No	Yeri	Yanlış	Doğru
14	1. paragraf	% 8,25 g	8,25 g
14	4. paragraf	% 15,75	15,75 g
19	Şekil 6	x noktasının yeri	E noktasının solundaki kesişim
29	13. satır	fazların	tozların
46	3. satır	$8\pi\gamma r$	$- 8\pi\gamma r dr$
46	15. satır	$\times dr$	$\times - dr$
46	18. satır	$8\pi\gamma r dr = \Delta P 4\pi r^2 dr$	$- 8\pi\gamma r dr = - 4\Delta P \pi r^2 dr$
47	18. satır	kütlesi (molekül ağırlığı)	kütlesi
40,42,43,47,51		$\text{din/cm} ; \text{din cm}^{-1}$	$\text{dyn/cm} ; \text{dyn cm}^{-1}$
55	4. paragraf	γ ...sivinin	γ ...sivinin yüzey gerilimi
59	16. satır	içinde...kuvvetler	Cümle iptal edilecek
63	19. satır	adhesif	adhezif
63	20. satır	kohesif	kohezif
69	6. satır	dağıtıcı	yayıcı
97	7. satır	oluşan kırmızı	kırmızı
97	7. satır	maviye	menekşe rengine (mora)
97	8. satır	mg	mg olarak minimum

