

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 2

ФЕВРАЛЬ — 1989

ТОМ LVIII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 532.6.74 : 536

ТЕРМОДИНАМИКА ИОННЫХ МИЦЕЛЛ

Русанов А. И.

Рассмотрено современное состояние термодинамики ионных мицеллярных систем. Обсуждены основные характеристики этих систем: заряд и коэффициенты активности мицелл, концентрация мономеров и степень связывания противоионов, зависимость критической концентрации мицеллообразования от длины углеводородной цепи ПАВ и добавок электролитов. Описаны термодинамика мицеллярной ячейки и методы расчета электростатического вклада в ее энергию.

Библиография — 107 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	169
II. Мицеллярная система как раствор электролита	171
III. Термодинамика мицеллярной ячейки	181
IV. Модельные расчеты электростатического вклада в энергию Гиббса мицеллярной ячейки	187
V. Заключение	193

I. ВВЕДЕНИЕ

Образование мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ) — одно из интереснейших явлений физикохимии растворов. Оно характерно для коллоидных ПАВ, в молекулах которых хорошо сбалансированы гидрофильные (полярные, в том числе ионогенные) и липофильные (гидрофобные) группы (в качестве последних чаще всего выступают углеводородные или фторуглеродные цепи). Мицеллы — это молекулярные или ионные агрегаты размером около 3—100 нм, возникающие по достижении критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Мицеллообразование происходит в довольно узком концентрационном интервале. Результаты первых наблюдений [1—5] казалось естественным объяснить тем, что мицеллы образуются под влиянием сил притяжения между молекулами ПАВ. Однако это верно лишь для мицелл в неполярных средах. Истинной причиной мицеллообразования в водных растворах является гидрофобный эффект — стремление воды к ликвидации внутренних полостей и выталкиванию гидрофобных тел (в частности, углеводородных радикалов), что обусловлено межмолекулярными взаимодействиями и структурой воды. Трактовка мицеллообразования как процесса агрегации воды [6] явилась первым шагом в осмыслении гидрофобного эффекта, многочисленные проявления которого (образование адсорбционных слоев, мембран, везикул и т. д.) играют важную роль в процессах самоорганизации молекулярных систем. Мицеллообразование может происходить лишь выше характерной для каждого ПАВ температуры,

называемой точкой Крафта (ниже идет кристаллизация). В равновесном мицеллярном растворе имеется устойчивое распределение мицелл по размерам, форме и составу с весьма острым максимумом, что приближает мицеллярные системы к монодисперсным.

Первые успехи теории мицеллообразования [3—6] были связаны с применением закона действия масс. При таком подходе (его можно назвать квазихимическим) процесс агрегации ПАВ рассматривают как обратимую химическую реакцию вида



где n — число агрегации, т. е. число молекул или ионов данного вида, участвующих в образовании одной мицеллы, A и i — символ и номер компонента мицеллы, M — символ мицеллы. Время жизни молекулы ПАВ в мицелле имеет величину порядка 10^{-7} с [7, 8], а период полураспада мицеллы составляет от 10^{-3} до 1 с [9—11], так что реакцию (1) следует отнести к разряду быстрых. Числа агрегации n_i , играющие в уравнении (1) роль стехиометрических коэффициентов, строго говоря, не постоянны (они растут с концентрацией ПАВ), но в области ККМ их изменением можно пренебречь. Тогда наблюдаемый резкий переход к мицеллообразованию легко объяснить на основе закона действия масс большой величиной чисел агрегации (несколько десятков и более).

Мицеллообразование напоминает не только химическую реакцию, но и процесс выделения новой фазы. Если это фаза чистого ПАВ, то прибавление последнего к системе не должно менять ее состояния. Для обоснования фазовой трактовки мицелл использовалось правило фаз и кажущаяся тождественность точки Крафта тройной точке [12, 13], но эти аргументы оказались ошибочными* [14—17]. К тому же прямыми измерениями поверхностного натяжения мицеллярного раствора и коэффициентов активности ПАВ [18, 19] удалось установить, что и выше ККМ параметры состояния закономерно изменяются с концентрацией, как в обычном растворе. Однако функции состояния молекулярного (ионного) и мицеллярного растворов различны, а потому переход через ККМ можно интерпретировать как фазовый переход II рода [20]. Понятие макроскопической фазы неприменимо к отдельной мицелле, но ее можно рассматривать как своеобразную микрофазу и, пользуясь понятиями термодинамики искривленных поверхностей [21], приписать ей определенное давление и поверхностное натяжение. Существенно, что эта микрофаза не имеет макроскопического аналога, поскольку мицеллярный раствор может в опыте находиться в равновесии с твердой или жидкокристаллической фазами ПАВ, мицеллы, очевидно, не являются зародышами этих фаз.

В квазихимическом и фазовом подходах проявляется стремление описать мицеллу соответственно как молекулу или как фазу. Но мицелла занимает среднее положение между ними. Если в термодинамическом описании молекулы как составной части раствора главное внимание уделяется обычно внешней энергии, а в описании фазы — исключительно внутренней, то для мицеллы одинаково важно и то, и другое. При рассмотрении ее внешних степеней свободы полезен квазихимический подход, и многие важные свойства мицеллярного раствора могут быть описаны в предположении, что мицелла есть нечто неизменное. При анализе же внутреннего состояния мицеллы (на языке квазихимического подхода это может означать, в частности, расчет константы закона действия масс) вполне уместным оказывается фазовый подход, когда мицелла рассматривается как микрофаза. Сочетание обоих подходов позволяет рационально описать термодинамику мицеллярного раствора [22] и ниже мы будем следовать этому рецепту.

* Правило фаз нельзя автоматически распространять на дисперсные системы, а отличие точки Крафта от тройной точки стало очевидным после более детального изучения диаграмм состояния.

Практический интерес к мицеллам велик. Достаточно упомянуть широко используемое в мицеллярном катализе, эмульсионной полимеризации и других областях явление солюбилизации, т. е. растворения мицеллярным раствором веществ, которые в отсутствие мицелл малорастворимы в данной среде. Обширный экспериментальный материал по мицеллам (данные о ККМ, числах агрегации, коэффициенты диффузии, размере, заряде, геометрической форме, степени диссоциации мицелл и т. п.) представлен в ряде обзоров [13, 23—33]. Больше данных имеется о ионных мицеллах, с которых и началось изучение мицеллообразования. Критическая концентрация мицеллообразования ионных ПАВ на 1—2 порядка выше, чем неионных, а число характеризующих мицеллы параметров больше, чем в случае молекулярных веществ (добавляются электрические параметры). Соответственно сложнее и интерпретация результатов эксперимента, сильно зависящая к тому же от чистоты ПАВ. Теория ионных мицелл, с одной стороны, основывается на общей теории мицеллообразования в водных средах, включающей в себя анализ гидрофобного эффекта, а с другой — ставит своей задачей оценку вклада электростатических взаимодействий в процесс мицеллообразования. Эта задача, осознанная, по крайней мере, с 1956 г. [34], рассматривалась в целом ряде работ [13, 35—55]. В своем развитии теория ионных мицелл опиралась на успехи общей теории растворов заряженных коллоидных частиц [56] и теории растворов электролитов применительно к реагирующим смесям [57—62] и полиэлектролитам [63—69]. Значительный прогресс в термодинамической теории ионных мицеллярных систем достигнут в 1980-е годы. Это можно объяснить, по меньшей мере, двумя причинами: быстрым совершенствованием вычислительной техники и освоением новых экспериментальных методов исследования. Широкие перспективы открывает, например, прямое измерение необходимого для термодинамических расчетов электрического потенциала поверхности мицеллы методом флуоресцентного зонда [70] (раньше определяли только ее заряд).

В этом обзоре рассмотрены, в основном, ионные мицеллы, а точнее — их специфические свойства, отличающие мицеллы ионных ПАВ от всех других. В то же время некоторые результаты применимы и к мицеллам недиссоциирующих ПАВ, в особенности к мицеллам цвиттер-ионных ПАВ (лецитин, бетаины и др.), в молекулах которых противоположные заряды диполя разнесены на значительное расстояние (например, разделены несколькими группами CH_2).

II. МИЦЕЛЛЯРНАЯ СИСТЕМА КАК РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА

1. Число агрегации и заряд мицеллы. Степень связывания противоионов

Квазихимический подход предполагает, что мицеллярная система однофазна, т. е. представляет собой раствор, а любая ионная мицелла — это не более чем крупный многозарядный ион. Его величина определяется размером и числом агрегации поверхностно-активного иона (или ионов), а заряд — числом агрегации и степенью связывания противоионов. В определенной области концентраций выше ККМ (чаще всего в пределах изменения концентрации на 1—2 порядка) мицеллы имеют сферическую форму. Объем углеводородного ядра мицеллы рассчитывают как объем шара, радиус которого равен длине вытянутого наибольшего углеводородного радикала молекулы ПАВ, а число агрегации находят делением этого объема на суммарный объем радикалов молекулы ПАВ, входящих в ядро (если необходимо, учитываются дополнительные условия упаковки [26, 71—75]). В обычных условиях максимальную длину (l_{max} , м) и объем (V , м³) линейного алифатического радикала определяют по формулам [26]

$$\begin{aligned} l_{\text{max}} &= (1,5 + 1,265n_c) \cdot 10^{-10}, \\ V &= (27,4 + 26,9n_c) \cdot 10^{-30}. \end{aligned} \quad (2)$$

где n_c — число атомов углерода в радикале. Соответственно при наличии в молекуле ПАВ только одного такого радикала число агрегации n определяется как

$$n = 4\pi l_{\text{п.ах}}^3 / 3V = 4\pi (1,5 + 1,265n_c)^3 / (27,4 + 26,9n_c). \quad (3)$$

Из уравнения (3) видно, что n — возрастающая функция n_c . При $n_c = 12$ из уравнений (2) и (3) получаем $l_{\text{п.ах}} = 1,67$ нм, $V = 0,350$ нм³ и $n = 55,5$. Заметим, что это теоретическое значение числа агрегации нельзя считать ни минимальным, ни максимальным. Если углеводородная цепь полностью не разворачивается, то число агрегации может быть и меньше. Если какая-то доля цепей входит в ядро не целиком и продолжает контактировать с водой (о такой возможности свидетельствуют данные о проникновении воды внутрь мицелл [76—83]), то число агрегации может быть и больше. Для наиболее исследованного ионного ПАВ — додецилсульфата натрия (ДСН) — во многих опытах получены $n = 60 \div 70$ и даже более, но при оценке экспериментальных результатов всегда встает вопрос о возможных примесях, увеличивающих число агрегации. В работе [84] сообщалось о необычайно низком числе агрегации ($n = 27$) тщательно очищенного ДСН.

При заданном числе агрегации заряд мицеллы определяется степенью связывания противоионов. Само понятие связывания многозначно [41]. Под ним можно понимать рекомбинацию ионов (связывание химическими силами) или простое электростатическое притяжение, зависящее от расстояния. Даже если степень диссоциации мицеллы известна и найдено радиальное статистическое распределение противоионов, невозможно сказать, какую их долю следует считать связанной. Произвольно полагают, например, что связанными можно считать противоионы первой координационной сферы [39]. Неоднозначность понятия связывания проявляется и в интерпретации экспериментальных данных, в результате чего создается значительный разброс в значениях степени связывания противоионов (для ДСН от 0,46 до 0,86 [85]). Поскольку это понятие идет от представления о мицелле как о кинетической единице, логично попытаться обосновать степень связывания, исходя из кинетических соображений. Хотя такой подход и не позволяет определить точное значение степени связывания, однако он создает возможность выявить ее зависимость от параметров состояния.

Критические концентрации мицеллообразования большинства ионных ПАВ так малы, что в отсутствие мицеллообразования средняя энергия кулоновского взаимодействия пары ионов (u_{ik})

$$u_{ik} = z_i z_k e^2 / (4\pi \epsilon_0 \epsilon \bar{r}) \quad (4)$$

($z_i e$ и $z_k e$ — заряды ионов соответственно i -го и k -го сорта, e — элементарный заряд, \bar{r} — среднее межионное расстояние, ϵ_0 — электрическая постоянная, ϵ — диэлектрическая проницаемость) меньше средней энергии теплового движения. Так, для водного раствора ДСН при 25°C ККМ = $c_m = 8,1$ моль/м³, $\bar{r} = (2c_m)^{-1/3} \approx 46,8 \cdot 10^{-16}$ м и при $\epsilon = 80$ отношение $u_{ik}/kT \approx 0,15$ (k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура). В этих условиях связывание противоположно заряженных ионов невозможно. При наличии мицелл положение меняется. Пусть число агрегации равно n , тогда энергия взаимодействия первичного ядра мицеллы с отдельным ионом в n раз больше, чем вычисленная по формуле (4), и если при $n = 1$ эта энергия на порядок меньше kT , то при $n = 100$ она уже на порядок больше kT . Такое мицеллярное ядро будет связывать противоионы. В общем случае степень связывания

$$\beta \equiv - \sum_k n_k z_k / \sum_i n_i z_i > 0,$$

где n_i и n_k — числа агрегации соответственно поверхностно-активных ионов и противоионов (знак минус обусловлен разными знаками z_i и z_k).

Заряд мицеллы дается выражением

$$q_M = e \left(\sum_i n_i z_i + \sum_k n_k z_k \right) = e (1 - \beta) \sum_i n_i z_i, \quad (5)$$

а достаточное условие отсутствия связывания противоионов мицеллой имеет вид

$$e^2 (1 - \beta) |z_k| \sum_i n_i |z_i| / (4\pi\epsilon_0 \epsilon \bar{r} kT) \leq 1, \quad (6)$$

где z_{ke} — наибольший из зарядов противоионов (ионы с большим зарядом сильнее взаимодействуют с ядром мицеллы и связываются в первую очередь).

Условие (6) обязательно выполняется при некотором $\beta < 1$, что свидетельствует о наличии заряда у ионной мицеллы. Так, для ДСН условие (6) выполняется в окрестности ККМ при $\beta \geq 0,87$, а это значит, что реальное значение β меньше 0,87. Если считать, что равновесной степени связывания соответствует некоторое постоянное значение b левой части уравнения (6), то выражение

$$\beta = 1 - 4\pi b \epsilon_0 \epsilon \bar{r} kT / \left(e^2 |z_k| \sum_i n_i |z_i| \right) \quad (7)$$

позволяет определить β как параметр состояния, а именно как функцию температуры, концентрации, чисел агрегации и зарядов ионов. Зависимость β от температуры выражена как явно, так и через медленно меняющиеся функции $\bar{r}(T)$ и $\epsilon(T)$. С ростом температуры, как это видно из уравнения (7), β уменьшается, но в доступном интервале температур это изменение выражено довольно слабо.

Концентрационная зависимость β проявляется, в основном, через величину \bar{r} (а при высоких концентрациях также через ϵ). При наличии мицелл

$$\bar{r} = \left(\sum_i c_{i1} + c_M \right)^{-1/3}, \quad (8)$$

где $\sum_i c_{i1}$ — суммарная объемная концентрация мономерных ионов обоих

знаков, c_M — концентрация мицелл. Выше ККМ обе эти величины слабо зависят от брутто-концентрации ПАВ: c_{i1} слабо зависит потому, что вещество расходуется, в основном, на образование мицелл, а c_M — из-за большой величины числа агрегации. Это приводит и к очень слабой зависимости β от брутто-концентрации ПАВ. Так, при концентрациях выше ККМ 1—1-электролита, у которого число агрегации поверхностно-активного иона равно n , для удвоения концентрации частиц необходимо увеличить брутто-концентрацию ПАВ в $2n$ раз, т. е. на 2—3 порядка; в этих условиях \bar{r} уменьшается лишь на 20%, а β еще меньше.

Как видно из выражения (7), степень связывания тем выше, чем больше валентность противоиона и первичный заряд мицеллы (в частности, чем она крупнее). Размер мицеллы, ее число агрегации и первичный заряд увеличиваются, как мы видели, с ростом длины углеводородной цепи в гомологических рядах ПАВ. Но при этом уменьшается ККМ и растет \bar{r} , так что числитель и знаменатель в уравнении (7) изменяются в одном направлении. Эксперимент показывает [86], что степень связывания β не зависит от длины углеводородной цепи в доступном для исследования интервале. Измерения коэффициентов активности и самодиффузии, а также данные, полученные методом ЯМР [41], подтверждают качественные закономерности, вытекающие из формулы (7): для сферических мицелл β практически не зависит от температуры и концентрации ПАВ, а также от концентрации постороннего электролита, но эта величина возрастает при переходе к цилиндрическим мицеллам, что всегда сопровождается увеличением их размера [86]. Примерное постоянство β и чисел агрегации делает мицеллу похожей на химическое соеди-

нение, что обуславливает возможность квазихимического подхода к описанию мицеллообразования.

2. Химический потенциал и коэффициент активности мицелл

Статистическая механика дает следующее выражение для химического потенциала молекул или ионов растворенного вещества:

$$\mu_i = \mu_i^0 + w_i + kT \ln a_i \lambda_i^3 \equiv g_i^0 + kT \ln a_i \lambda_i^3, \quad (9)$$

где μ^0 — вклад внутренних степеней свободы, w — работа внесения одной молекулы (иона) из вакуума в растворитель, $a \equiv cf$ — активность (c — концентрация, f — коэффициент активности), λ — средняя длина волны де-Бройля отдельной молекулы (иона), g^0 — парциальная энергия Гиббса для находящейся в растворителе молекулы (иона) с покоящимся центром масс, индекс i характеризует сорт частиц. Работа внесения w зависит от заряда q вносимой частицы [87]:

$$w(q) = w(0) + q\varphi - qP_0/\epsilon_0 - (q^2/8\pi\epsilon_0 r) \cdot (1 - 1/\epsilon + \kappa/r). \quad (10)$$

Здесь $w(0)$ — работа внесения той же частицы в отсутствие заряда, φ — электрический потенциал объемной фазы, P_0 — избыточная поляризация растворителя у нейтральной частицы (постоянная часть поляризации, не зависящая от заряда), $\kappa q/8\pi r^2$ — наведенная часть поляризации, r — радиус частицы. Поскольку фактически в растворитель вносится не один ион, а нейтральная комбинация ионов (молекула), второй член в правой части уравнения (10) несуществен. Остальная часть $w(q)$, называемая химической работой сольватации иона, заметно зависит от природы иона.

По аналогии с уравнением (9) напомним выражение для химического потенциала мицеллы:

$$\mu_M = G_M^0 + kT \ln a_M \lambda_M^3, \quad (11)$$

где G_M^0 — энергия Гиббса мицеллы с покоящимся центром масс в заданном растворителе, $a_M \equiv c_M f_M$ — активность мицеллы (c_M — объемная концентрация мицелл, f_M — мицеллярный коэффициент активности), λ_M — средняя длина волны де-Бройля отдельной мицеллы:

$$\lambda_M \equiv h(2\pi m_M kT)^{-1/2}, \quad (12)$$

где m_M — масса мицеллы, $m_M \equiv \sum_i n_i m_i$, m_i — масса отдельного иона (молекулы).

В физической химии очень распространена запись химического потенциала μ через его стандартное значение μ_s , соответствующее некоторой выбранной концентрации c_s . Для растворов коллоидных ПАВ общепринято значение $c_s = 1$ М и используется выражение

$$\mu = \mu_s^* + kT \ln c' f,$$

причем

$$\mu_s^* \equiv \mu_s - kT \ln f_s = g^0 + kT \ln c_s \lambda^3, \quad (13)$$

где c' — безразмерная величина, численно равная молярности, μ_s^* — значение химического потенциала в гипотетическом идеальном одномолярном растворе. В трактовке коэффициента активности f следует различать два случая, когда мицеллы выделяются и не выделяются как отдельный компонент. Если ПАВ — сильный электролит, диссоциирующий по реакции

$$A = \sum_i \nu_i A_i, \quad (14)$$

где ν_i — стехиометрические коэффициенты, то его средний коэффициент активности f_{\pm} определяется обычно тождеством

$$\ln f_{\pm} \equiv \sum_i (\nu_i/\nu) \ln f_i \quad (15)$$

(f_i — коэффициенты активности отдельных ионов, $v \equiv \sum_i v_i$ — общее число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы ПАВ). При выделении мицелл как отдельного иона та же реакция диссоциации ПАВ принимает вид:

$$A = \sum_i v_i (1 - \alpha_i) A_i + (v_j \alpha_j / n_j) M, \quad (16)$$

где $\alpha_i \equiv n_i c_M / v_i c$ — степень мицеллярной агрегации i -го иона (c_M — концентрация мицелл, c — брутто-концентрация ПАВ), индекс j можно приписать любому иону. По аналогии с выражением (15) для среднего коэффициента активности можно записать

$$\ln f_{\pm}^* \equiv \sum_i (v_i / v^*) (1 - \alpha_i) \ln f_i + (v_j \alpha_j / v^* n_j) \ln f_M, \quad (17)$$

$$v^* \equiv v - \sum_i v_i \alpha_i + v_j \alpha_j / n_j.$$

Число ионов v^* , образующихся при диссоциации одной молекулы, теперь меньше v , а коэффициенты активности в формуле (17) имеют другой смысл, чем в выражении (15). Если же отождествить коэффициенты активности отдельных ионов f_i в выражениях (15) и (17), то формула (15) будет давать средний коэффициент активности ПАВ, находящегося в мономерной форме. В самом деле, мицеллярный раствор формально можно рассматривать как раствор смеси двух электролитов, молекулы первого из которых совпадают с молекулами ПАВ и дают при диссоциации v мономерных ионов, а молекулы второго — нейтральные мицеллы, отщепляющие при диссоциации противоионы. Средним коэффициентом активности первого электролита и будет величина f_{\pm} , определяемая по формуле (15) при подстановке туда реальных коэффициентов активности f_i отдельных ионов. Но это еще не та величина, которая определяется из опыта в соответствии со стехиометрией уравнения (14): согласно выражению (17), f_i относятся к реальным концентрациям ионов $cv_i(1 - \alpha_i)$, тогда как опытные значения обычно относят к стехиометрическим концентрациям cv_i . Это дает увеличение каждого ионного коэффициента активности в $1 - \alpha_i$ раз, и, если пренебречь дополнительным вкладом самих мицелл (в области существования сферических мицелл коэффициент $v_j \alpha_j / n_j$ в выражениях (16) и (17) очень мал), то найденный экспериментально средний коэффициент активности ПАВ в мицеллярном растворе f_{\pm}^e удовлетворяет условию

$$f_{\pm}^e = \prod_i [(1 - \alpha_i) f_i]^{v_i / v}. \quad (18)$$

Для 1—1-электролита выражение (18) можно записать в виде [52]

$$f_{\pm}^e = [(1 - \alpha)(1 - \alpha\beta) f_1 f_2]^{1/2}, \quad (19)$$

где $\alpha \equiv \alpha_1$; $\beta \equiv \alpha_2 / \alpha$ — коэффициент связывания противоиона; индекс 1 соответствует поверхностно-активному иону, 2 — противоиону.

Как показано в работах [52, 53], к описанию коэффициентов активности ионов в мицеллярной системе приложим метод Гуггенгейма—Питцера [57, 66, 88], обычно применяемый для концентрированных растворов простых электролитов. Выражения для коэффициентов активности ионов и мицелл 1—1-электролита имеют вид

$$\begin{aligned} \ln f_1 &= \ln f_{1D} + B_{1V}(1 - \alpha\beta) c, \\ \ln f_2 &= \ln f_{2D} + B_{1V}(1 - \alpha) c + B_{nV} \gamma c / n, \\ \ln f_M &= n^2 \delta^2 (1 - \beta)^2 \ln f_{MD} + B_{nV} (1 - \alpha\beta) c, \end{aligned} \quad (20)$$

где B_{ik} — параметры специфических ионных взаимодействий (концентрация ПАВ c выражена моляльностью); f_{iD} — дебаевская часть коэффициента активности, задаваемая стандартными выражениями теории растворов электролитов

$$\ln f_{iD} = -A_{\gamma} I^{1/2} / (1 + b_i I^{1/2}), \quad (21)$$

$$I \equiv [2 - \alpha - \alpha\beta + n\delta^2(1 - \beta)^2\alpha]c/2, \quad (22)$$

где I — ионная сила, A_{γ} и b_i — постоянные (часто полагают $b_1 = b_2 = b_M = 1$); δ — так называемый фактор экранирования заряда мицеллы, а фактически подгоночный параметр для описания мицелл в рамках теории Дебая—Хюккеля (в работе [52] использовались значения $\beta = 0,77$ и $\delta = 0,52$). Из выражения (22) видно, что при заданной брутто-концентрации ПАВ ионная сила раствора возрастает с увеличением содержания мицелл, если $n > (1 + \beta)/\delta^2(1 - \beta)^2$, а в противном случае убывает. Сопоставление величин, получаемых при подстановке параметров (20) в выражение (19), с экспериментальными значениями среднего коэффициента активности как выше, так и ниже ККМ [19, 85, 89] (можно сравнивать также значения осмотического коэффициента [52]), позволяет найти коэффициенты $B_{1\gamma}$ и $B_{n\gamma}$ (в частности, для ДСН в работе [52] найдены значения $B_{1\gamma} = B_{n\gamma} = 0$), а отсюда рассчитать различные термодинамические характеристики мицеллообразования [52—55].

3. Мицеллярное равновесие. Выражение для константы закона действия масс

Химической реакции (1) соответствует условие равновесия

$$\sum_i n_i \mu_i = \mu_M. \quad (23)$$

Можно показать (см., например, [90]), что условие (23) строго применимо и к агрегативному равновесию. Вся разница состоит в том, что при химическом равновесии величины n_i строго постоянны (это стехиометрические коэффициенты), а при агрегативном, вообще говоря, переменны, так как средние числа агрегации зависят от параметров состояния. Если же брать не средние числа, а распределение мицелл по размерам, то для каждого размера можно считать числа n_i постоянными (определяющими тип молекулярного или ионного агрегата) и рассматривать мицеллярное равновесие наподобие многоступенчатого химического равновесия с участием многих промежуточных продуктов (см. обзоры [91, 92]). При этом условие (23) позволяет найти равновесное распределение мицелл по размерам [22]. В рамках монодисперсного подхода числа n_i переменны, но их зависимость от концентрации ПАВ выражена слабо, так что в ограниченной области концентраций, например в области существования сферических мицелл, их можно считать приблизительно постоянными.

Подстановка выражений (9) и (11) в (23) приводит к соотношению

$$a_M / \prod_i a_{i1}^{n_i} = \left(\prod_i \lambda_i^{3n_i} / \lambda_M^3 \right) \exp \left[\left(\sum_i n_i g_i^0 - G_M^0 \right) / kT \right] \equiv K_a. \quad (24)$$

При заданных температуре, давлении, составе растворителя и числах агрегации правая часть уравнения (24) есть константа. Соотношение (24) выражает применительно к процессу мицеллообразования закон действия масс в терминах активностей. Если перейти к традиционной форме закона действия масс с константой K_c , которая, строго говоря, не является постоянной и зависит от концентрации, то выражение (24) примет вид

$$c_M / \prod_i c_{i1}^{n_i} = K_a \prod_i f_{i1}^{n_i} / f_M \equiv K_c. \quad (25)$$

Наличие второго нижнего индекса 1 в уравнениях (24) и (25) подчеркивает то обстоятельство, что активности, концентрации и коэффициенты активности относятся к мономерным ионам и молекулам в растворе.

В соотношениях (24) и (25) константы K_a и K_c размерные. Чтобы перейти к безразмерным константам, введем, как в выражении (13), стандартную концентрацию c_s , поделим обе части уравнения (25) на $c_s / \prod_i c_s^{n_i}$

и положим $c_s = 1$ М. Тогда соотношение (25) сохранит свой вид при условии, что все концентрации выражены в молях на литр (в действительности это безразмерные величины, численно равные молярностям), а безразмерная теперь константа K_a будет определяться выражением

$$K_a \equiv \left(\prod_i c_s^{n_i} \lambda_i^{3n_i} / c_s \lambda_M^3 \right) \exp \left[\left(\sum_i n_i g_i^0 - G_M^0 \right) / kT \right]. \quad (26)$$

Поскольку величины λ относятся не к молю, а к отдельной частице, при подстановке стандартной концентрации $c_s = 1$ М в выражение (26) ее следует выразить числом частиц в единице объема (число Авогадро в 1 дм³). Согласно уравнению (25), величины K_a и K_c отличаются друг от друга множителем, в который входят коэффициенты активности. Определив этот множитель, как описано в предыдущем параграфе, например с помощью выражений (20), и зная величину K_c (определяемую обычно по ККМ), можно найти константу K_a .

Выражая концентрации ионов и мицелл через брутто-концентрацию ПАВ (c) с учетом степеней агрегации (α_i) и стехиометрических коэффициентов (v_i) (индекс 1 отнесем к поверхностно-активному иону), из выражения (25) получаем

$$\ln K_c = \ln (\alpha_1 v_1 / n_1) + (1 - n) \ln c - \sum_i n_i \ln v_i - \sum_i n_i \ln (1 - \alpha_i) \quad (27)$$

Поскольку суммарное число агрегации $n \equiv \sum_i n_i$ велико, первый член в правой части (27) мал по сравнению со вторым. Вблизи ККМ, когда степень агрегации составляет несколько процентов, мал также последний член, и обоими этими членами можно пренебречь. Третий член автоматически обращается в нуль, если молекула ПАВ при диссоциации дает лишь по одному иону каждого сорта.

Первые успехи теории мицеллообразования [3—6] были связаны с применением закона действия масс в его традиционной форме (25) в предположении, что $K_c = \text{const}$. Пренебрежение изменением коэффициентов активности практикуется и в современных теориях (см., например, работу [93]). В какой-то мере это оправдано тем, что, во-первых, когда речь идет о малых концентрациях, коэффициенты активности близки к единице, и, во-вторых, взаимодействие растворенных частиц друг с другом, приводящее к отличию коэффициентов активности от единицы, является в мицеллообразовании превходящим, а не обуславливающим фактором (причина мицеллообразования — гидрофобный эффект).

Величина $-kT \ln K_a$ дает стандартную энергию Гиббса мицеллообразования в расчете на одну мицеллу, а величина

$$\Delta G_a = - (RT/n_1) \ln K_a \quad (28)$$

— в расчете на 1 грамм-ион поверхностно-активного иона с числом агрегации n_1 . При замене K_a на K_c стандартная энергия Гиббса мицеллообразования определяется как

$$\Delta G_c = - (RT/n_1) \ln K_c \approx (RTn/n_1) \ln c_m + RT \sum_i (n_i/n_1) \ln v_i, \quad (29)$$

где c_m — это ККМ. Для 1—1-электролита имеем

$$\Delta G_c \approx RT (1 + \beta) \ln c_m. \quad (30)$$

Это, пожалуй, наиболее известное соотношение термодинамики мицеллообразования. Некоторые авторы при вычислении ΔG_c выражают ККМ через мольную долю x_m , но, поскольку при малых концентрациях $x_m \approx c_m/c_0$ (c_0 — концентрация растворителя), практически это означает изменение ΔG_c на постоянную величину $RT(1+\beta) \ln c_0$. Необходимо подчеркнуть разный физический смысл стандартной энергии Гиббса в формулах (28) и (29). Если ΔG_a — изотермо-изобарическая работа образования мицелл из 1 моля ПАВ в одномолярном идеальном растворе, то ΔG_c — та же работа при условии, что одномолярный раствор не является идеальным, а характеризуется коэффициентами активности, которые соответствуют ККМ реального раствора. Из выражения (25) видно, что K_c , в отличие от K_a , зависит от концентрации и, следовательно, ΔG_c , строго говоря, не является стандартной величиной.

Использование в соотношении (24) стехиометрически средней активности

$$a_{\pm}^e = \sum_i a_{i1}^{v_i/v} = f_{\pm}^e c \quad (31)$$

приводит к выражению

$$\ln K_a \approx - (n_1 v/v_1) \ln a_{\pm} + \sum_{i \geq 2} (n_i v_i/v_1 - n_i) \ln a_{i1} \quad (32)$$

(членом $\ln a_m$ пренебрегаем), подстановка которого в выражение (28) дает

$$\Delta G_a/RT \approx (v/v_1) \ln a_{\pm} + \sum_{i \geq 2} (n_i/n_1 - v_i/v_1) \ln a_{i1}. \quad (33)$$

В работе [94] использовано понятие критической активности мицеллообразования $a_{\pm m}^v$, соответствующей ККМ, и для вычисления ΔG_a предложена формула

$$\Delta G_a/RT \approx (v/v_1) \ln a_{\pm}, \quad (34)$$

но, как видно из сравнения формул (33) и (34), она довольно груба.

Коэффициенты при $\ln a_{i1}$ в выражении (33) (для 1—1-электролита это $\beta-1$) должны быть равны нулю для электронейтральной мицеллы. Примерная электронейтральность достигается или при концентрации, которая на несколько порядков выше ККМ (но тогда нельзя пренебрегать членом $\ln a_m$), или же при наличии избытка постороннего электролита. Тем не менее, как показано в работе [94], использование формулы (34) дает несколько лучшие результаты, чем формулы (29).

4. Зависимость критической концентрации мицеллообразования от длины углеводородной цепи молекулы ПАВ

Будем характеризовать длину углеводородной цепи числом атомов углерода n_c . Поскольку мицеллообразование обусловлено гидрофобным эффектом, значение производной $\partial \Delta G_a / \partial n_c$ (гидрофобный эффект на одно звено цепи) при достаточной длине цепи должно быть примерно постоянным и одинаковым для разных ПАВ. Вблизи ККМ близкая закономерность должна выполняться и для производной $\partial \Delta G_c / \partial n_c$, а, согласно выражению (29), и для производной $\partial \ln c_m / \partial n_c$, причем абсолютное значение последней для ПАВ, не дающих ионы ($n=n_1$), должно быть в n/n_1 раз (для 1—1-электролита в $1+\beta$ раз, т. е. в 1,5—2 раза) больше, чем для ионных ПАВ. Действительно, как показывает опыт, наклон кривых $\lg c_m - n_c$ для неионных и цвиттер-ионных ПАВ почти одинаков и близок к $-0,5$ (для алкилгексаэтиленгликолевых эфиров он равен $-0,517$, для n -алкилбетаинов $-0,49$ [94]). Хотя для ионных ПАВ зависимости $\lg c_m$ от n_c и остаются прямолинейными, однако их наклон заметно меньше: для бромидов алкилтриметиламмония он составляет $-0,29$, для алкилсульфатов натрия $-0,30$, для алкилкарбоксилатов натрия $-0,28$ [95] и для алкилфосфатов натрия $-0,25$ [94] (меньший по абсолютной величине

не наклон для алкилфосфатов натрия, очевидно, связан с большей величиной β , что вызвано наличием двухзарядного иона). Имеются аналогичные данные и для других гомологических рядов ионных ПАВ [96].

Поскольку для неионных и цвиттер-ионных ПАВ коэффициенты активности при ККМ практически равны единице, указанный наклон (около $-0,5$) будет характерен и для линейной зависимости $\lg a_m$ от n_c , где a_m — критическая активность мицеллообразования. Аналогичный подход к ионным ПАВ при $a_m \equiv a_{\pm m}^v$ [94] позволил установить следующие значения производных $\partial \lg a_{\pm m}^v / \partial n_c$ для указанных выше четырех гомологических рядов: $-0,54$; $-0,58$; $-0,52$ и $-0,50$ соответственно. Близость этих значений к величине $-0,5$, характерной для других типов ПАВ, подтверждает единую природу мицеллообразования.

5. Влияние добавок электролитов на ККМ

Рассмотрим для конкретности случай, когда посторонний электролит содержит общий с ПАВ ион, являющийся противоионом мицеллы. При избытке противоионов мицелла практически электронейтральна, второе слагаемое в правых частях (32) и (33) исчезает и условие (34) выполняется с высокой степенью приближения. Из (32) имеем

$$\ln a_{\pm}^v \approx -(v_1/n_1) \ln K_a \equiv \text{const.} \quad (35)$$

Пусть ПАВ дает при диссоциации только два сорта ионов ($i=1, 2$, причем индекс 1 отвечает поверхностно-активному иону, а 2 — противоиону). Переходя в выражении (35) от средней активности к концентрациям мономерных ионов c_{11} и c_{21} , получаем

$$v_1 \ln c_{11} + v_2 \ln c_{21} + v \ln f_{\pm} \approx -(v_1/n_1) \ln K_a. \quad (36)$$

Применим это условие к ККМ. Подстановка $c_{11} \approx c_m v_1$ и $c_{21} \approx c_m v_2 + c' v_2'$ (штрихом отмечены величины, относящиеся к постороннему электролизу) приводит к выражению

$$\ln c_m + (v/v_1) \ln f_{\pm} \approx -(v_2/v_1) \ln (c_m v_2 + c' v_2') - (1/v_1) \ln K_a - \ln v_1. \quad (37)$$

Формула (37) показывает зависимость ККМ ионного ПАВ от концентрации постороннего электролита при наличии общего иона. Левая часть уравнения (37) является линейной функцией $\ln (c_m v_2 + c' v_2')$, причем наклон прямой определяется коэффициентом $-v_2/v_1$. При экспериментальной проверке выражения (37) наклоны линейной зависимости оказались равными $-0,9$ для ДСН и додеканата калия и $-1,8$ для додецилфосфата натрия [94] против теоретических значений -1 и -2 . Хотя расхождение, связанное с некоторой неточностью самой формулы (37) имеется, соотношение полученных величин отвечает ожидаемому: при наличии двухзарядного поверхностно-активного иона (додецилфосфата) наклон вдвое круче. Отметим, что если не учитывать коэффициент активности (как это обычно и делается), зависимость $\ln c_m$ от $\ln (c_m v_2 + c' v_2')$, хотя и остается примерно линейной, перестает соответствовать ожидаемой закономерности, связанной с различием зарядов ионов. Так, для ДСН наклон становится равным $-0,67$, для додеканата калия $-0,6$, а для додецилфосфата натрия $-0,9$ [94].

6. Концентрация мономерных ионов

Результаты кинетических исследований [10], прямого измерения активностей методом ЭДС [19] и определения коэффициентов самодиффузии [86, 97] свидетельствуют, что выше ККМ при прибавлении ПАВ к раствору активности и концентрации мономерного поверхностно-активного иона уменьшаются. Этот факт, кажущийся на первый взгляд невероятным, в действительности термодинамически закономерен, а его предсказание относится еще к 1935 г. [5]. В работе [41] его теория была сформулирована в рамках электростатической модели, но для понимания

существа дела достаточно общих соображений, связанных с законом действия масс. Как уже отмечалось во введении, выше ККМ химический потенциал, а значит и средняя активность ПАВ слабо возрастают с увеличением содержания ПАВ в растворе. Это соответствует требованию термодинамической устойчивости раствора, но ничего не говорит о поведении активностей отдельных ионов. Обратимся сначала к условию электронейтральности мицеллярного раствора

$$c_M z_M = - \sum_i c_{i1} z_i, \quad (38)$$

где z_i — заряд мономерного иона, $z_M \equiv \sum_i n_i z_i$ — заряд мицеллы (число элементарных зарядов). В левой части выражения (38) фигурирует суммарный заряд мицелл, в правой — заряд остальной части раствора (будем говорить «заряд раствора»). В мицеллах преобладают поверхностно-активные ионы, в растворе — противоions, так что заряды мицелл и раствора противоположны по знаку. Однако условие (38) выражает не только этот тривиальный факт. Поскольку с прибавлением ПАВ число мицелл возрастает, то соответственно увеличивается (по абсолютной величине) и заряд раствора, а это значит, что концентрация мономерных противоions в растворе растет быстрее концентрации мономерных поверхностно-активных ионов. Чтобы средняя активность ПАВ возрастала с увеличением его содержания, необходимо, чтобы возрастала активность хотя бы одного из ионов, и таким ионом, очевидно, является противоion.

Чтобы выяснить что-либо о поверхностно-активных ионах, обратимся к закону действия масс в форме (24). Предварительно записав условие электронейтральности (38) в терминах активностей

$$a_M z_M / f_M = - \sum_i a_{i1} z_i / f_i, \quad (39)$$

и исключив a_M из выражений (24) и (39), получаем уравнение

$$f_M \sum_i a_{i1} z_i / f_i = - z_M K_a \prod_i a_{i1}^{n_i} \quad (40)$$

или

$$\sum_i c_{i1} z_i = - z_M K_c \prod_i c_{i1}^{n_i}. \quad (41)$$

В обеих частях уравнения (40) фигурируют активности мономерных ионов a_{i1} , но если левая часть относительно слабо зависит от этих величин, то в правой части, где имеются степенные функции с большими показателями степеней, такая зависимость очень велика. Ясно, что равенство (40) не может выполняться, если все активности изменяются в одном направлении, т. е. если все они возрастают с увеличением брутто-концентрации ПАВ. Необходим эффект компенсации в правой части уравнения (40) — часть активностей должна возрастать, другая — убывать, а поскольку мы знаем, что активность противоions возрастает, то убывать должна именно активность поверхностно-активных ионов. Аналогичные рассуждения можно провести и при помощи уравнения (41) для концентраций мономерных ионов, считая величину K_c слабой функцией концентраций (при коэффициентах активности, близких к единице). Таким образом, вывод об уменьшении концентрации и активности мономерных поверхностно-активных ионов выше ККМ можно считать термодинамически обоснованным.

Сказанное можно проиллюстрировать простейшим конкретным примером. Считая в самом грубом приближении

$$K_c = (n_1 + n_2) \ln c_m = \text{const},$$

и принимая для ДСН $c_m = 8,3 \cdot 10^{-3}$, $n_1 = 65$ и $n_2 = 39$ (при $\beta = 0,6$ [86]), из

Концентрации (моль/м³) мономерных ионов и мицелл в водном растворе додецилсульфата натрия, рассчитанные по уравнению (42)

c	c_1	c_2	c_M
6,01	5,98	5,99	$3,85 \cdot 10^{-4}$
6,33	6,09	6,19	$3,85 \cdot 10^{-3}$
6,82	6,40	6,56	$6,46 \cdot 10^{-3}$
8,4	5,91	6,91	$3,85 \cdot 10^{-2}$
17,7	4,85	10	0,20
243	1,27	10^3	3,80

уравнения (41) получаем уравнение

$$\ln(c_2 - c_1) = 520,74 + 65 \ln c_1 + 39 \ln c_2, \quad (42)$$

из которого можно рассчитать концентрации мономерного додецилсульфат-иона (c_1), мономерного иона натрия (c_2) и мицелл (c_M), как функции брутто-концентрации ПАВ $c = c_1 + v_1 c_M = c_2 + v_2 c_M$. Из таблицы видно, что функции $c_2(c)$ и $c_M(c)$ монотонно возрастают во всем интервале концентраций, тогда как функция $c_1(c)$ имеет максимум вблизи ККМ.

III. ТЕРМОДИНАМИКА МИЦЕЛЛЯРНОЙ ЯЧЕЙКИ

Важную роль в выражениях (24) и (26) для константы закона действия масс играет энергия Гиббса мицеллы с покоящимся центром масс G_M^0 . К ее анализу мы теперь и перейдем. Величина G_M^0 включает в себя работу внесения мицеллы в раствор, вклад в которую дают энергетические изменения не только самой мицеллы, но и окружающего ее раствора. Поэтому определим понятие мицеллярной ячейки как совокупности мицеллы и ее окружения. В принципе в мицеллярную ячейку можно включить весь мицеллярный раствор, содержащий кроме выделенной покоящейся мицеллы другие (движущиеся) мицеллы. Мицеллярная ячейка электронейтральна и представляет собой автономную термодинамическую систему, которую можно рассматривать как двухфазную. Внутренней фазой (α) обычно считают углеводородное (фторуглеродное) ядро мицеллы, внешней (β) — окружающий мицеллу раствор, а их межфазной границе, содержащей двойной электрический слой (ДЭС), приписывают поверхностное натяжение σ , удовлетворяющее, как обычно, уравнению Лапласа:

$$p^\alpha - p^\beta = \sigma(c_1 + c_2), \quad (43)$$

где p — давление, c_1 и c_2 — главные кривизны выбранной разделяющей поверхности. Заметим, что применимость в общем-то макроскопического условия (43) к таким малым объектам как мицеллы не вызывает сомнений лишь в случае сферических мицелл (механика сферической мицеллы детально описана в работе [98]). В случае мицелл более сложной формы возможно появление анизотропии поверхностного натяжения и нелинейных по кривизне эффектов. В самом общем случае уравнение Лапласа следует заменить соотношением

$$p^\alpha - p^\beta = \sigma_1 c_1 + \sigma_2 c_2 + C_1 c_1^2 + C_2 c_2^2, \quad (44)$$

где σ_1 и σ_2 — натяжения по главным направлениям, C_1 и C_2 — некоторые коэффициенты. Если мицеллы являются сферическими ($\sigma_1 = \sigma_2$, $c_1 = c_2$ и $C_1 = C_2$), удастся устранить квадратичные члены выбором особого положения разделяющей поверхности, называемой по Гиббсу поверхностью натяжения. Благоприятен в этом отношении и случай цилиндрической ($c_2 = 0$) мицеллы со сфероидальными концами (в механике цилиндрической мицеллы поверхностное натяжение обычно считают изотропным [99]). Однако в весьма распространенной модели эллипсоидальной мицеллы пренебрежение квадратичными членами в соотношении (44) вряд ли позволительно.

1. Фундаментальные уравнения для энергии Гиббса

Для расчетных целей необходимо, чтобы рассматриваемая покаяющаяся мицелла характеризовалась тем же числом агрегации, что и движущиеся мицеллы в растворе. Но пребывание мицеллы в состоянии покоя не может не сказаться на ее химическом потенциале и, следовательно, фиксация мицеллы выводит ее из равновесия с раствором. Поэтому при рассмотрении термодинамики мицеллярной ячейки следует предусмотреть случай, когда собственно мицелла не находится в диффузионном равновесии с раствором (термическое и механическое, выражаемое условием (44), равновесие можно считать достигнутым) и по существу играет роль лишь источника внешнего поля по отношению к своему окружению. В этом случае компоненты мицеллы, хотя они и состоят из тех же частиц, что и раствор, формально выделяются в особую группу. С учетом этого обстоятельства совместная формулировка I и II начал термодинамики приводит к следующим фундаментальным уравнениям для энергии Гиббса (G) мицеллярной ячейки:

$$dG = -SdT + Vdp^\beta + \sum_i \mu_i dN_i + \sum_i \mu_i^0 dn_i, \quad (45)$$

$$G = -(p^\alpha - p^\beta)V_M + \sigma A + \sum_i \mu_i N_i + \sum_i \mu_i^0 n_i, \quad (46)$$

где S — энтропия, T — температура, V — объем мицеллярной ячейки, μ_i и μ_i^0 — химические потенциалы соответственно в растворе и в мицелле с покоящимся центром масс, N_i — число частиц i -го сорта в растворе, n_i — их число агрегации, A — площадь разделяющей поверхности мицеллы, V_M — объем, который она ограничивает.

Если мицелла сферическая, то условие (43) приводит уравнение (46) к виду

$$G = \sigma A/3 + \sum_i \mu_i N_i + \sum_i \mu_i^0 n_i. \quad (47)$$

Из сравнения выражений (47) и (45) вытекает еще одно уравнение (типа Гиббса—Дюгема) [22]:

$$d(\sigma A/3) = -SdT + Vdp^\beta - \sum_i N_i d\mu_i - \sum_i n_i d\mu_i^0. \quad (48)$$

Уравнения (45)–(48) относятся к мицеллярной ячейке. Энергию Гиббса собственно мицеллы определим уравнениями

$$G_M^0 = G - \sum_i \mu_i N_i = \sigma A/3 + \sum_i \mu_i^0 n_i, \quad (49)$$

$$dG_M^0 = -SdT + Vdp^\beta - \sum_i N_i d\mu_i + \sum_i \mu_i^0 dn_i. \quad (50)$$

Вычитая из уравнений (50) и (48) уравнение Гиббса—Дюгема (51) для раствора (фазы β)

$$0 = -S^\beta dT + V^\beta dp^\beta - \sum_i N_i^\beta d\mu_i \quad (51)$$

получаем фундаментальные уравнения в терминах избыточных величин:

$$dG_M^0 = -\bar{S}_M^0 dT + V_M dp^\beta - \sum_i \bar{N}_i d\mu_i + \sum_i \mu_i^0 dn_i, \quad (52)$$

$$d(\sigma A/3) = -\bar{S}_M^0 dT + V_M dp^\beta - \sum_i \bar{N}_i d\mu_i - \sum_i n_i d\mu_i^0, \quad (53)$$

где $\bar{S}_M^0 \equiv S - S^\beta = S_M^0 + \bar{S}$ включает в себя энтропию мицеллы S_M^0 и избыток энтропии \bar{S} со стороны раствора, \bar{N}_i — избыточное число частиц i -го сорта у поверхности мицеллы. По аналогии с \bar{S}_M^0 можно ввести промежу-

точную между G (выражение (47)) и G_M^0 (выражение (49)) величину \bar{G}_M^0 :

$$\bar{G}_M^0 = G_M^0 + \bar{G} = \sigma A/3 + \sum_i \mu_i \bar{N}_i + \sum_i \mu_i^0 n_i \quad (54)$$

и записать фундаментальное уравнение

$$d\bar{G}_M^0 = -\bar{S}_M^0 dT + V_M dp^\beta + \sum_i \mu_i d\bar{N}_i + \sum_i \mu_i^0 dn_i. \quad (55)$$

Избытки \bar{G} , \bar{S} и \bar{N}_i связаны с тем обстоятельством, что структура раствора вблизи мицеллы изменяется. Для величины \bar{N}_i статистическая механика дает полезные соотношения

$$(\bar{N}_i + \delta_{iM})/kT = \partial \ln c_M / \partial \mu_i = \partial c_i / c_M \partial \mu_M, \quad (56)$$

где c — концентрация, δ_{iM} — символ Кронекера (случай $i=M$ отвечает распределению подвижных мицелл в поле покоящейся мицеллы).

Из приведенных выше уравнений для энергии Гиббса легко получить фундаментальные уравнения для внутренней энергии ($U = G + TS - p^\beta V$), свободной энергии ($F = G - p^\beta V$), энтальпии ($H = G + TS$) и большого термодинамического потенциала ($\Omega = G - p^\beta V - \sum_i \mu_i N_i$) мицеллярной ячейки.

2. Термодинамика заряжения мицеллярной ячейки

Особенностью ионной мицеллярной ячейки является наличие ДЭС ионной природы и кулоновского вклада в энергию Гиббса. Существуют разные методы оценки этого вклада. Наиболее распространен предложенный Дебаем искусственный прием умозрительного заряжения ионов (подробнее см. в работе [56]). Если при заданном числе ионов возможно плавно изменять их заряды $e\xi_i$ (от нуля до ez_i), то в уравнениях (45), (48), (50), (52), (53), (55) появятся новые переменные ξ_i и (в правой части) добавочный член

$$e \sum_i (N_i + n_i) \varphi_i d\xi_i, \quad (57)$$

где φ_i — средний электрический потенциал, создаваемый всеми ионами системы за исключением одного иона i -го сорта. В неоднородной системе, какой и является мицеллярная ячейка,

$$\varphi_i = (N_i + n_i)^{-1} \iiint \varphi_i(\mathbf{r}) c_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (58)$$

где $\varphi_i(\mathbf{r})$ — потенциал средней силы, создаваемый всеми ионами, кроме одного иона i -го сорта, в точке пространства \mathbf{r} ; $c_i(\mathbf{r})$ — локальная концентрация ионов i -го сорта; интегрирование проводится по всему объему системы.

Такой же дополнительный член (57) появится в фундаментальных уравнениях для энергии, свободной энергии, энтальпии и большого термодинамического потенциала. Работу заряжения мицеллярной ячейки находим интегрированием уравнений (45), (52) и других при закреплении характеристических переменных

$$\begin{aligned} (\Delta G^{el})_{T, p^\beta, N_i, n_i} &= (\Delta G_M^{el})_{T, p^\beta, \mu_i, n_i} = \\ &= (\Delta U^{el})_{S, V, N_i, n_i} = (\Delta F^{el})_{T, V, N_i, n_i} = \\ &= (\Delta H^{el})_{S, p^\beta, N_i, n_i} = (\Delta \Omega^{el})_{T, V, \mu_i, n_i} = \\ &= e \sum_i (N_i + n_i) \int_0^{z_i} \varphi_i d\xi_i. \end{aligned} \quad (59)$$

Здесь символ Δ означает изменение соответствующей термодинамической функции, а индекс el — что это изменение обусловлено возникновением электрических зарядов. Цепочка равенств (59), естественно, не означает, что электрические вклады в разные термодинамические функции всегда одинаковы: они одинаковы в разных внешних условиях и, следовательно, различаются в одних и тех же условиях. Так, в изотермических условиях

$$\Delta U = \Delta F + T\Delta S \quad (60)$$

и если ΔF задается формулой (59), то ΔU уже имеет другое значение. Здесь уместно указать на распространенную ошибку в использовании равенства (60) для расчета электростатического вклада в свободную энергию: считают, что кулоновская энергия (видимо, сам термин провоцирует ошибку) — это всегда ΔU , а ΔF находят подстановкой ΔU в равенство (60). Между тем, кулоновская энергия [правая часть равенства (59)] равна изменению энергии ΔU только в случае изоэнтропического процесса заряжения, а формула (60) — изотермическая, и подставлять в нее ΔU в соответствии с равенством (59) нельзя. При правильном использовании формулы (60) кулоновской энергии приравнивают не ΔU , а ΔF , и подстановка ΔF , согласно формуле (59), позволяет вычислить не определяемое по этой формуле значение ΔU для изотермического процесса заряжения (если, конечно, известна величина ΔS).

Аналогичное замечание можно сделать в отношении уравнения Гиббса—Гельмгольца

$$\Delta U = d(\Delta F/T)/d(1/T), \quad (61)$$

которое вытекает из равенства (60), если учесть термодинамическое соотношение

$$\Delta S = -\partial\Delta F/\partial T. \quad (62)$$

Интегрирование выражения (61) дает

$$\Delta F = T \int_0^{1/T} \Delta U d(1/T). \quad (63)$$

Использование формулы (63) для расчета электростатического вклада в свободную энергию (см., например, работу [42]) имело бы смысл, если бы был известен изотермический вклад в энергию (как и в исходной формуле (60), ΔU в (61) и (63) относится к изотермическому процессу), но соотношение (59) не позволяет определить этот вклад. Следует признать, таким образом, что формулы (60) и (63) мало пригодны для расчета электростатической энергии ΔF^{el} (для конденсированных фаз $\Delta F^{el} \approx \Delta G^{el}$). К тому же в них нет необходимости, так как величины ΔF^{el} и ΔG^{el} непосредственно определяются из равенства (59).

Выражения (59) дают полное изменение термодинамических функций в процессе заряжения с учетом всевозможных сопутствующих явлений (поляризации растворителя, изменения пространственной структуры системы и т. п.). Если бы в таком процессе распределение в пространстве всех заряжаемых частиц, а не только ионов мицеллы (последняя, напомним, находится в состоянии покоя) поддерживалось неизменным, то в силу паличия линейной связи между φ_i и ξ_i правая часть выражения (59) определялась бы элементарным соотношением электростатики:

$$\begin{aligned} e \sum_i (N_i + n_i) \int_0^{z_i} \varphi_i d\xi_i &= (e/2) \sum_i (N_i + n_i) \varphi_i z_i = \\ &= (1/2) \iiint \sum_i \varphi_i(\mathbf{r}) \rho_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (64)$$

в котором использовано выражение (58) и величина $\rho_i(\mathbf{r}) = ez_i c_i(\mathbf{r})$ — локальная плотность заряда, создаваемая ионами i -го сорта. Фактически же положение ионов в процессе их заряжения меняется и линейная связь

между φ_i и ξ_i утрачивается. Имеются и другие трудности, не позволяющие вычислить правую часть выражения (59) в общем виде. Ряд искусственных приемов и аппроксимаций, к которым мы теперь обратимся, позволяет получить более простые выражения для электростатической составляющей термодинамических функций (для конкретности будем рассматривать энергию Гиббса).

3. Двухстадийный процесс заряжения

Разделим мысленно процесс заряжения на две стадии. Предположим, что сначала, еще до заряжения, в изотермо-изобарических условиях совершена работа ΔG_0 по обратимой перестройке системы в такое положение, которое соответствует конечному состоянию равновесия при наличии зарядов частиц. На второй стадии происходит процесс заряжения частиц при их заданном распределении в пространстве. Работа второй стадии определяется выражением (64), и тогда можно записать

$$\Delta G^{el} = \Delta G_0 + (1/2) \iiint \sum_i \varphi_i(\mathbf{r}) \rho_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (65)$$

(здесь и далее нижние индексы у величины ΔG^{el} опускаем).

В случае сферической мицеллы, используя формулу (47) и переходя к сферическим координатам, можем записать

$$\Delta G^{el} = \Delta(\sigma A/3)^{el} + \sum_i N_i \Delta \mu_i^{el} + \sum_i n_i (\Delta \mu_i^0)^{el} \quad (66)$$

или с учетом выражения (65)

$$\begin{aligned} \Delta G^{el} = & \Delta(\sigma A/3)_0 + \sum_i N_i (\Delta \mu_i)_0 + \sum_i n_i (\Delta \mu_i^0)_0 + \\ & + 2\pi \int_0^R \sum_i \varphi_i(r) \rho_i(r) r^2 dr, \end{aligned} \quad (67)$$

где R — радиус мицеллярной ячейки в ее «заряженном» состоянии (при $r=R$ имеется уже практически однородная фаза β). Величина

$$(\Delta \mu_i)_0 = (4\pi/N_i) \int_0^R \Delta \mu_i(r) c_i(r) r^2 dr \quad (68)$$

имеет смысл усредненного изменения химического потенциала частиц i -го сорта, так как на первой стадии перестройка приводит систему в неравновесное состояние (по этой причине $\Delta G_0 > 0$), когда химический потенциал имеет разные значения в разных точках.

В соответствии с выражением (13)

$$\Delta \mu_i(r) = kT \ln [c_i(r)/c_{i0}(r)] + kT \Delta \ln f_{i0}(r), \quad (69)$$

где индекс «0» указывает на отсутствие заряда. Если концентрационная часть у $\Delta \mu_i(r)$ и $\Delta \mu_i^{el}$ в заданной точке пространства одна и та же, то силовая существенно различна. Вклад в величины $\Delta \ln f_{i0}(r)$ и $\Delta(\sigma A/3)_0$ дают обезличенные дисперсионные силы, общий баланс которых мало чувствителен к положению частицы в растворе, тогда как основной силовой вклад в величины $\Delta \mu_i^{el}$ и $\Delta(\sigma A/3)^{el}$ вносят мощные кулоновские взаимодействия (легко сообразить, что $\Delta \mu_i^{el} > 0$ и $\Delta(\sigma A/3)^{el} < 0$). Напрашивается приближение

$$|kT \Delta \ln f_{i0}(r)| \ll \Delta \mu_i^{el}, \quad |\Delta(\sigma A/3)_0| \ll |\Delta(\sigma A/3)^{el}|, \quad (70)$$

при соблюдении которого выражение (67) сводится к виду:

$$\begin{aligned} \Delta G^{el} \approx & 4\pi kT \sum_i \int_0^R c_i(r) \ln [c_i(r)/c_{i0}(r)] r^2 dr + \\ & + 2\pi \int_0^R \sum_i \varphi_i(r) \rho_i(r) r^2 dr. \end{aligned} \quad (71)$$

4. Приближение среднего поля

Чтобы взять интеграл в выражении (71), нужно знать функции $\varphi_i(r)$ и $\rho_i(r)$, нахождение которых — весьма сложная электростатическая задача. Даже в случае однородного раствора ее нельзя считать решенной. В современных вариантах теории Дебая—Хюккеля величину φ_i вычисляют для небольших концентраций как потенциал, создаваемый ионной атмосферой вокруг заданного иона с покоящимся центром масс. Тем самым приближенно учитываются двухчастичные корреляции ионов раствора. Однако рассматриваемая нами система значительно сложнее. В середине мицеллярной ячейки находится мицелла с покоящимся центром масс, создающая поле, в котором движутся ионы мицеллярной ячейки, образующие ионную атмосферу мицеллы. Если мысленно остановить один из таких ионов и искать потенциал, создаваемый его ионным облаком, то, по существу, это будет означать учет уже трехчастичных корреляций с участием мицеллы. Разумным приближением является здесь пренебрежение корреляциями ионов в сильном поле мицеллы, т. е. пренебрежение возмущением ионной атмосферы мицеллы, возникающим в результате остановки одного из ионов. В таком приближении потенциал $\varphi_i(r)$ заменяется средним потенциалом $\varphi(r)$, создаваемым всеми без исключения ионами мицеллярной ячейки. Потенциал $\varphi(r)$ уже «не чувствует» отдельных компонентов системы и при суммировании по i выносятся за знак суммы.

В указанном приближении формула (59) для ΔG^{el} имеет вид

$$\begin{aligned}\Delta G^{el} &\approx 4\pi e \sum_i \int_0^{z_i} d\xi_i \int_0^R \varphi(r) c_i(r) r^2 dr = \\ &= 4\pi \int_0^1 (d\lambda/\lambda) \int_0^R \varphi(r, \lambda) \rho(r, \lambda) r^2 dr,\end{aligned}\quad (72)$$

где $\lambda \equiv \xi_i/z_i$ — дебаевский параметр включения заряда ($0 \leq \lambda \leq 1$), а $\rho(r, \lambda) \equiv \sum_i \xi_i c_i(r, \lambda)$ — переменная плотность заряда. Соответственно упрощается и форма записи выражения (71):

$$\Delta G^{el} \approx 4\pi kT \sum_i \int_0^R c_i(r) \ln [c_i(r)/c_{i0}(r)] r^2 dr + 2\pi \int_0^R \varphi(r) \rho(r) r^2 dr, \quad (73)$$

где $c_i(r)$, $\varphi(r)$ и $\rho(r)$ отвечают значению $\lambda=1$. Как видно из выражения (73), в силу электронейтральности мицеллярной ячейки потенциал $\varphi(r)$ определяется с точностью до произвольной постоянной, обычно его отсчитывают от значения φ^β в объемной фазе β . Заметим, что переход к среднему потенциалу сразу превращает ΔG^{el} в избыточную величину, так как в объемной фазе подынтегральное выражение теперь обращается в нуль. По этой причине в выражениях (72) и (73) можно положить $R = \infty$.

5. Включение гидрофобного взаимодействия

Формулы (72) и (73) выведены методом мысленного заряжения ионов при наличии готовой мицеллы. Поскольку мицеллы существуют благодаря гидрофобному эффекту, можно сказать, что мы «включали» заряд при постоянном гидрофобном взаимодействии. Теперь попробуем, наоборот, мысленно «включать» гидрофобное взаимодействие при постоянном заряде ионов так, чтобы ионы постепенно переходили из раствора в мицеллу. Хотя заряды самих ионов при этом неизменны, заряд мицеллы постепенно возрастает, и на образование ДЭС тратится та же работа, которую мы вычисляли методом заряжения ионов.

Если процесс набора мицеллы из ионов раствора идет при постоянстве общего числа ионов, то, согласно уравнению (45),

$$(dG)_{T, p, \beta, N_i + n_i} = \sum_i (u_i^0 - \mu_i) dn_i, \quad (74)$$

а если он происходит при постоянстве химических потенциалов раствора, то, согласно уравнению (50),

$$(dG_M^0)_{T,p\beta,\mu_i} = \sum_i \mu_i^0 dn_i. \quad (75)$$

В приближении среднего потенциала, когда электрическая часть электрохимического потенциала аппроксимируется членом $ez_i\phi$, электростатические вклады правых частей выражений (74) и (75) одинаковы, так как объемная фаза β , к которой относятся μ_i , в этих вклады не участвует в силу своей электронейтральности. Полагая теперь

$$\begin{aligned} \sum_i (\mu_i^0 - \mu_i)^{el} dn_i &\approx \sum_i (\mu_i^0)^{el} dn_i \approx \\ &\approx e \sum_i z_i \phi_M dn_i = \phi_M dq_M, \end{aligned} \quad (76)$$

где ϕ_M и q_M — соответственно средний потенциал и заряд мицеллы, после интегрирования выражений (74) и (75) получаем:

$$\begin{aligned} (\Delta G^{el})_{T,p\beta,N_i+n_i} &= (\Delta G_M^{el})_{T,p\beta,\mu_i} = \\ &= (\Delta U^{el})_{S,V,N_i+n_i} = (\Delta F^{el})_{T,V,N_i+n_i} = \\ &= (\Delta H^{el})_{S,p\beta,N_i+n_i} = (\Delta \Omega^{el})_{T,V,\mu_i} \approx \int_0^{q_M} \phi_M dq_M. \end{aligned} \quad (77)$$

Выражение такого вида для свободной энергии заряженной коллоидной частицы было предложено впервые Дерягиним [56, 100]. Если заряд мицеллы однослойный и ϕ_M совпадает с потенциалом ϕ_i поверхности мицеллы радиуса l , то правую часть выражения (77) можно преобразовать к виду [56]

$$\int_0^{q_M} \phi_i dq_M = (1/2) \int_l^\infty \varepsilon (rd\phi/dr)^2 dr - 4\pi \int_0^l d\rho \int_l^\infty \phi(r) r^2 dr. \quad (78)$$

В общем случае сложной зарядовой структуры мицеллы

$$\phi_M = (1/q_M) \int_l^{l+\delta} \phi(r) \rho(r) r^2 dr, \quad (79)$$

где δ — толщина заряженного слоя. В случае двухслойного заряда на сферах радиусов l и $l+\delta$ для среднего потенциала мицеллы можно записать

$$\phi_M = (\phi_1 q_1 + \phi_2 q_2) / (q_1 + q_2), \quad (80)$$

где индексы 1 и 2 относятся к координатам l и $l+\delta$ соответственно.

IV. МОДЕЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ВКЛАДА В ЭНЕРГИЮ ГИББСА МИЦЕЛЛЯРНОЙ ЯЧЕЙКИ

Формулы (72), (73) и (77) дают три способа вычисления электростатического вклада в энергию Гиббса мицеллярной ячейки, но для того, чтобы ими воспользоваться, необходимо знать функции $\phi(r)$ и $\rho(r)$. Связь между ними дается уравнением Пуассона, которое для сферически-симметричной системы имеет вид

$$(\varepsilon_0/r^2) d(r^2 \varepsilon d\phi/dr)/dr = -\rho = -e \sum_i z_i c_i, \quad (81)$$

где $\varepsilon = \varepsilon(r)$ — диэлектрическая проницаемость, ε_0 — электрическая постоянная. Однако сами функции $\phi(r)$ и $\rho(r)$ при этом не определяются. Чтобы их найти, нужно располагать по крайней мере еще одним уравне-

нием связи или же задать функции $c_i = c_i(r)$ и соответственно $\rho(r)$ в явном виде. Это делается в модельных подходах, к рассмотрению которых мы теперь и перейдем.

1. Статические модели

В статических моделях пространственное распределение ионов считается заданным и неизменным. В этом случае формулы (72) и (73) становятся тождественными:

$$\Delta G^{el} \approx 2\pi \int_0^R \varphi(r) \rho(r) r^2 dr, \quad (82)$$

а формулу (77), учитывая присущую статическим моделям пропорциональность между зарядом и потенциалом, можно записать как

$$\Delta G^{el} \approx \varphi_M q_M / 2, \quad (83)$$

что эквивалентно выражению (82).

В качестве примера рассмотрим модель сферического конденсатора. Если заряды распределяются в виде двух противоположно заряженных тонких концентрических слоев радиусов l и $l + \delta$, из формул (82) и (83) следует, что

$$\Delta G^{el} \approx (q_i^2 / 8\pi\epsilon_0\epsilon) [1/l - 1/(l + \delta)], \quad (84)$$

где q_i — заряд первичной обкладки. Для ионных мицелл формула (84), конечно, слишком груба, но она может быть хорошим приближением для неионных мицелл с ДЭС дипольной природы. Тогда $q_i = \sum_i n_i D_i / \delta_i$,

где D_i и δ_i — дипольный момент и расстояние между центрами противоположных зарядов диполя i -го сорта соответственно. Модель сферического конденсатора особенно хорошо применима к цвиттер-ионным ПАВ. В их молекулах противоположные заряды удалены друг от друга, а в мицеллах создается четко выраженный сферический конденсатор с энергией, близкой к энергии ионных мицелл.

Интересной проблемой является определение эффективной диэлектрической проницаемости в дипольном ДЭС. Молекулы воды, естественно, не могут вклиниваться между зарядами одного и того же диполя, но могут входить в ДЭС, находясь между диполями. Их присутствие влияет на емкость дипольного конденсатора, так что диэлектрическая проницаемость ϵ сохраняет свой смысл. Попытки оценить эту величину методом спектрального зонда, т. е. введением в мицеллы малых добавок веществ (например, иодида додецилпиридиния), спектры которых чувствительны к полярности среды, привели к следующим значениям ϵ : $\epsilon = 46$ для β -D-октилглюкозида $C_8H_{17}OCH_2C_5H_{10}O_5$, $\epsilon = 36$ для додецилового эфира трикозаэтиленгликоля $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_{23}OH$ и $\epsilon = 37$ для N-додецилбетаина $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$ [82].

Применительно к ионной мицелле формула (84) соответствует модели полного связывания противоионов ($\beta = 1$). Так, для ДСН при $n = 56$, $T = 293$ К, $\epsilon = 80$, $l = 1,97$ нм и $\delta = 0,55$ нм (диаметр гидратированного иона натрия) получаем $\Delta G^{el} / nkT \approx 2,2$. Противоположным случаем является модель, в которой нет никакого связывания противоионов ($\beta = 0$). С помощью этой простейшей и самой грубой из моделей, которая, однако, используется для расчетов (см., например, [101]), полагая в формуле (84) $\delta = \infty$, для ДСН получаем $\Delta G^{el} / nkT \approx 10,2$. Поскольку реальное распределение ионов в ДЭС является промежуточным между этими случаями, первая модель дает заниженную, а вторая — завышенную величину электростатического вклада в энергию Гиббса мицеллярной ячейки. Более точные значения получаются при использовании распределения Больцмана.

2. Линеаризованное уравнение Пуассона—Больцмана

В качестве добавочного уравнения связи между величинами φ и c_i , входящими в уравнение Пуассона (81), обычно используют формулу Больцмана

$$c_i(r) = c_i^{\beta} \exp[-ez_i\varphi(r)/kT], \quad (85)$$

вытекающую из условия равновесия $\mu_i(r) = \text{const}$ [см. уравнение (9)] при

$$w_i + kT \ln f_i \approx ez_i\varphi.$$

В статической механике формула Больцмана находит строгое обоснование лишь в случае малых концентраций, когда средняя энергия кулоновского взаимодействия частиц значительно меньше kT и в правой части выражения (85) можно ограничиться первым членом разложения в ряд экспоненты:

$$c_i(r) = c_i^{\beta} [1 - ez_i\varphi(r)/kT]. \quad (86)$$

Подстановка выражения (86) в уравнение (81) дает линеаризованное уравнение Пуассона—Больцмана:

$$\epsilon(\epsilon_0/r^2) d(r^2 \epsilon d\varphi/dr)/dr = \varphi e^2 \sum_i c_i^{\beta} z_i^2/kT, \quad (87)$$

решением которого при заданной функции $\epsilon(r)$ можно найти распределение потенциала φ в мицеллярной ячейке. Обычно принимают $\epsilon = \text{const}$ и записывают уравнение (87) в виде

$$(1/r^2) d(r^2 d\varphi/dr)/dr = \varphi \left[e^2 \sum_i c_i^{\beta} z_i^2/\epsilon_0 kT \right] \equiv \varphi/\delta_D^2, \quad (88)$$

где δ_D — дебаевский радиус. Решение уравнения (88) для мицеллярной ячейки — тривиальное повторение теории Дебая—Хюккеля. Конечный результат зависит от того, к какой части противоионов и к какой части пространства мицеллярной ячейки применяется формула Больцмана. Рассмотрим три случая.

Случай 1. Формула Больцмана применяется ко всему пространству, за исключением первичного ядра мицеллы с локализацией заряда q_1 на сфере радиуса l . Тогда, согласно теории Дебая—Хюккеля, при $r \leq l$

$$\varphi(r) = \varphi_1 \equiv \varphi(l) = q_1 \delta_D / 4\pi \epsilon_0 \epsilon l (l + \delta_D), \quad (89)$$

а при $r \geq l$

$$\varphi(r) = [q_1 \delta_D / 4\pi \epsilon_0 \epsilon (l + \delta_D)] r \exp[-(r - l)/\delta_D], \quad (90)$$

$$\rho(r) = -\epsilon_0 \epsilon \varphi(r)/\delta_D^2. \quad (91)$$

Заряд q_1 создается или только поверхностно-активными ионами мицеллы, или ими же вместе со связанными противоионами. Последнее, видимо, характерно для сферических мицелл, в которых, в сравнении с мицеллами другой формы, упаковка функциональных групп наименее плотна и оставляет место для проникновения противоионов [102].

Чтобы рассчитать ΔG^{el} , проще всего воспользоваться формулой (77) при $q_M = q_1$ и $\varphi_M = \varphi_1$, для чего нужно знать лишь определяемое по формуле (89) значение φ_1 . Поскольку, согласно (89), имеется пропорциональность между φ_1 и q_1 , получаем

$$\Delta G^{el} \approx \int_0^{q_1} \varphi_1 dq_1 = \varphi_1 q_1 / 2 = (q_1^2 / 8\pi \epsilon_0 \epsilon) [1/l - 1/(l + \delta_D)]. \quad (92)$$

Из формулы (72) к тому же результату можно прийти гораздо более длинным путем [103]. Аналогия между формулами (92) и (84) указывает, что в модели, описываемой линеаризованным уравнением Пуассона—Больцмана, диффузная часть ДЭС эффективно сводится к плотной на-

ружной обкладке сферического конденсатора. Для ДСН ($n=56$, $l=1,97$ нм, $\delta_D=3,33$ нм при ККМ, $T=293$ К) в предположении, что противоионы не участвуют в образовании заряда ($q_1=-en$), получаем $\Delta G^{el}/nkT \approx 509/\epsilon$, что при $\epsilon=80$ дает $\Delta G^{el}/nkT \approx 6,36$. Если же вклад в q_1 дают и все связанные противоионы [$q_1=-en(1-\beta)$], то при $\beta=0,6$ [86] и $\epsilon=80$ имеем $\Delta G^{el}/nkT \approx 1$ (очевидно, это наименьшее значение для данной модели).

Случай 2. Формула Больцмана применяется начиная с расстояния $l+\delta_1$ от центра мицеллярной ячейки, хотя первичный заряд находится по-прежнему на сфере радиуса l . Параметр δ_1 имеет смысл максимального приближения свободных противоионов (связанные противоионы могут находиться на сфере радиуса l). Очевидно, формула (90) остается в силе, но l заменяется на $l+\delta_1$. Соответственно электростатический вклад в энергию Гиббса дается выражением [45]

$$\Delta G^{el} \approx (q_1^2/8\pi\epsilon_0\epsilon)[1/l - 1/(l+\delta_1+\delta_D)], \quad (93)$$

которое тривиально отличается от выражения (92) сдвигом наружной обкладки конденсатора на расстояние δ_1 .

Случай 3. Формула Больцмана также применяется начиная с расстояния $l+\delta_1$, но в условиях, когда связанные противоионы могут находиться и во втором слое зарядов. В двухслойной модели $q_M=q_1+q_2$ и Φ_M задается формулой (80). Поверхностный потенциал мицеллы (теперь это Φ_2) задается правой частью выражения (89) с заменой l на $l+\delta_1$ и q_1 на q_M . Соответственно получаем

$$\Phi_M = q_1^2\delta_1/4\pi\epsilon_0\epsilon_1 q_M l (l+\delta_1) + q_M \delta_D/4\pi\epsilon_0\epsilon (l+\delta_1)(l+\delta_1+\delta_D), \quad (94)$$

где ϵ_1 — эффективное значение диэлектрической проницаемости в слое $l \leq r \leq l+\delta_1$. Отсюда

$$\Delta G^{el} \approx \frac{\Phi_M q_M}{2} = \frac{q_1^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_1} \left(\frac{1}{l} - \frac{1}{l+\delta_1} \right) + \frac{q_M^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon} \left(\frac{1}{l+\delta_1} - \frac{1}{l+\delta_1+\delta_D} \right). \quad (95)$$

В этом случае ΔG^{el} представляется как электрическая энергия двух конденсаторов с зарядами обкладок $\pm q_1$ и $\pm q_M$. Аналогичным путем можно получить формулы и для более сложных мицеллярных структур.

3. Нелинеаризованное уравнение Пуассона — Больцмана

Подстановка формулы (85) в уравнение (81) дает нелинеаризованное уравнение Пуассона — Больцмана:

$$(\epsilon_0/r^2) d(r^2 \epsilon d\varphi/dr)/dr = -e \sum_i z_i c_i^\beta \exp[-e z_i \varphi/kT]. \quad (96)$$

Достаточно точные решения этого уравнения достигаются численными методами (детали вычислений можно найти в работах [35, 41, 67, 68, 104]). Однако, если интересоваться не детальным описанием ДЭС мицеллярной ячейки, а лишь его энергетикой (которая и управляет процессами мицеллообразования), то при помощи нелинеаризованного уравнения Пуассона—Больцмана (96) при $\epsilon=\text{const}$ можно преобразовать выражение (73) к виду, не требующему знания всей функции $\varphi(r)$. Поскольку формула Больцмана неприменима к центральной части мицеллярной ячейки, разобьем область интегрирования в выражении (73) на две части: от нуля до $l+\delta_1$ и от $l+\delta_1$ до R . Вкладом в первый интеграл от области $r < l+\delta_1$ пренебрежем, так как изменение в ней концентраций может быть связано лишь с объемным эффектом заряжения, который будем считать малым. Оставшуюся часть первого интеграла в выражении (73) запишем, используя формулу (85), в следующем виде (считая $R=\infty$):

$$kT \int_{l+\delta_1}^{\infty} \sum_i c_i(r) \ln[c_i(r)/c_i^\beta] r^2 dr = - \int_{l+\delta_1}^{\infty} \varphi(r) \rho(r) r^2 dr, \quad (97)$$

после чего выражение (73) принимает вид

$$\Delta G^{el} \approx 2\pi \int_0^{l+\delta_1} \varphi(r) \rho(r) r^2 dr - 2\pi \int_{l+\delta_1}^{\infty} \varphi(r) \rho(r) r^2 dr. \quad (98)$$

Первое слагаемое оценим, согласно формуле (79), как $\varphi_M q_M/2$, для вычисления второго воспользуемся следующим приемом [41]. Умножим обе части уравнения (96) на $r^3 d\varphi/dr$ и запишем их интегралы в виде

$$\frac{\varepsilon_0}{2} \int_{r=l+\delta_1}^{r=\infty} \frac{1}{\varepsilon r} d \left(\varepsilon r^2 \frac{d\varphi}{dr} \right)^2 = kT \sum_i c_i^\beta \int_{r=l+\delta_1}^{r=\infty} r^3 d[\exp(-ez_i \varphi/kT)]. \quad (99)$$

Интегрирование по частям с учетом краевых условий $d\varphi/dr = -q_M/4\pi\varepsilon_0\varepsilon_1(l+\delta_1)^2$ при $r=l+\delta_1$ и $\varphi=0$; $d\varphi/dr=0$; $r^2 d\varphi/dr=0$; $r^3 \varphi=0$ при $r=\infty$ дает

$$\begin{aligned} & -q_M^2/8\pi\varepsilon_0\varepsilon_1(l+\delta_1) + 2\pi\varepsilon_0 \int_{r=l+\delta_1}^{r=\infty} (rd\varphi/dr)^2 d(\varepsilon r) = \\ & = -3kT \sum_i \{V_M[c_i(l+\delta_1) - c_i^\beta] + \bar{N}_i\}, \end{aligned} \quad (100)$$

где $V_M \equiv (4\pi/3)(l+\delta_1)^3$, \bar{N}_i — избыточное (относительно объемной фазы β) число ионов i -го сорта в диффузной обкладке ДЭС:

$$\bar{N}_i = 4\pi \int_{l+\delta_1}^{\infty} (c_i - c_i^\beta) r^2 dr. \quad (101)$$

Связь между вторым интегралом в выражении (98) и интегралом в выражении (100) находится интегрированием по частям с использованием уравнения Пуассона (81).

$$2\pi \int_{l+\delta_1}^{\infty} \varphi r^2 dr = -\varphi(l+\delta_1) q_M/2 + 2\pi\varepsilon_0 \int_{l+\delta_1}^{\infty} \varepsilon (rd\varphi/dr)^2 dr. \quad (102)$$

Если принять, что при $r > l+\delta_1$ диэлектрическая проницаемость уже принимает постоянное значение, то интегралы в выражении (100) и в правой части выражения (102) совпадают. Тогда, подставляя выражения (100) и (102) в формулу (98), получаем

$$\begin{aligned} \Delta G^{el} & \approx \varphi_M q_M/2 + \varphi(l+\delta_1) q_M/2 - q_M^2/8\pi\varepsilon_0\varepsilon_1(l+\delta_1) + \\ & + 3kT \sum_i \{V_M[c_i(l+\delta_1) - c_i^\beta] + \bar{N}_i\}. \end{aligned} \quad (103)$$

В частном случае, когда заряд мицеллы однослойный ($\delta_1=0$, $q_M=q_1$, $\varphi_M=\varphi(l) \equiv \varphi_1$), имеем

$$\Delta G^{el} \approx \varphi_1 q_1 - q_1^2/8\pi\varepsilon_0\varepsilon_1 l + 3kT \sum_i \{V_M[c_i(l) - c_i^\beta] + \bar{N}_i\}. \quad (104)$$

Рассмотрим в качестве примера расчет ΔG^{el} по формуле (104) для ДСН при 20°С. Численное решение уравнения (96) при $\varepsilon=79,7$, $n=56$, $q_1=8,9 \cdot 10^{-18}$ Кл и $l=1,97$ нм дает величину $ez_1\varphi(l) \approx 6,5 kT$ [41]. Из условия электронейтральности получаем $\bar{N}_2 \approx 56$, и по формуле Больцмана $c_2(l) - c_2^\beta \approx 5,51$ моль/дм³ при $c_2^\beta = 8,3$ моль/м³ (ККМ). Тогда из выражения (104) находим $\Delta G^{el}/nkT \approx 5,0$. При тех же исходных данных мы получили выше по формуле (92) значение 6,36, следовательно, линейаризованное уравнение Пуассона—Больцмана дает завышенный результат.

4. Модифицированное нелинеаризованное уравнение Пуассона—Больцмана

Если в уравнении Пуассона—Больцмана считать диэлектрическую проницаемость заданной функцией не пространственных координат, а электрического поля, то сам вид уравнения меняется. Такое уравнение называют модифицированным [38, 39]. Кроме диэлектрического насыщения, в нем учитывается также собственный объем противоионов.

Зависимость диэлектрической проницаемости полярной жидкости от напряженности электрического поля E описывается выражением [105]

$$\varepsilon(E) = n_0^2 + [4\pi cD(n_0^2 + 2)/3, 3E]L(0,55(n_0^2 + 2)DE/kT), \quad (105)$$

где n_0 — показатель преломления жидкости (для длинных волн), c — число ее молекул в единице объема, D — их дипольный момент, $L(x) \equiv \equiv \text{cth } x - 1/x$ — функция Ланжевена. Для воды эффект диэлектрического насыщения начинает проявляться при приближении к значению $E = 10^8$ В/м. У поверхности мицеллы $E = q_m/4\pi\varepsilon_0\varepsilon(l + \delta_1)^2$. Если противоионы не входят в сферу первичного заряда, то $q_m = ezn$ и с учетом выражения (2)

$$E = ezi_{\text{max}}^2/3\varepsilon_0\varepsilon(l + \delta_1)^2v.$$

Для членов гомологического ряда (исключая начальные) $l_{\text{max}} \approx l + \delta_1$ и $l_{\text{max}}/v \approx \text{const}$, так что все мицеллы гомологического ряда характеризуются примерно одним и тем же значением E . Оценивая его конкретно для ДСН, получаем при $n = 56$ и $\varepsilon = 80$ величину $E = 2,6 \cdot 10^8$ В/м, а это значит, что в действительности $\varepsilon < 80$: у поверхности мицеллы алкилсульфата имеет место диэлектрическое насыщение. Подстановка $E = -\partial\varphi/\partial r \equiv \equiv -\varphi'$ приводит выражение (105) к виду

$$\varepsilon = n_0^2 - aL(-b\varphi')/\varphi', \quad (106)$$

где a и b — коэффициенты в выражении (105). В свою очередь, подстановка выражения (106) в уравнение (81) дает модифицированное уравнение Пуассона.

Наличие сильного электрического поля приводит к значительному увеличению концентрации противоионов у поверхности мицеллы. При этом становится существенным их собственный объем, который в обычной формуле Больцмана не учитывается. В работе [38] предложена уточненная формула Больцмана

$$c_j = c_{j_0} \exp(-z_j e\varphi/kT) / \{1 + (1/N) \times \times \sum_i' c_{0i} [\exp(-z_i e\varphi/kT) - 1]\}, \quad (107)$$

где N — максимально возможное число заполнения гидратированными ионами, а штрихом отмечено суммирование только по ионам того знака, какой имеется у иона j (в этой модели только одноименные ионы рассматриваются как твердые шары, разноименным же разрешается проникать друг в друга). Величина N считается одинаковой для всех ионов, более точно ее следовало бы относить к иону с наибольшим зарядом (из выражения (107) также видно, что N следует относить к единице объема).

Подстановка выражений (106) и (107) в уравнение (96) приводит к модифицированному нелинеаризованному уравнению Пуассона—Больцмана. Его численное решение для случая двухвалентных противоионов концентрации 1 моль/м³ [38] показывает, что влияние собственных размеров ионов на их распределение вблизи поверхности мицеллы (в слое толщиной 0,8 нм) начинает сказываться при потенциале первичного ядра мицеллы $\varphi_1 > 100$ мВ и резко возрастает с увеличением потенциала. При $\varphi_1 < 100$ мВ использование обычного (немодифицированного) нелинеаризованного уравнения Пуассона—Больцмана не вносит ошибки. По данным [39] для мицелл алкилсульфатов натрия значения φ_1 при 35° С со-

ставляют: при $n_c = 10$ $\varphi_1 = -87$ мВ, при $n_c = 12$ $\varphi_1 = -120$ мВ, при $n_c = 14$ $\varphi_1 = 155$ мВ, при $n_c = 16$ $\varphi_1 = -195$ мВ. Для ДСН при 25°C в области ККМ $\varphi_1 \approx -130$ мВ, но поскольку в этом случае противоионы однозарядны, можно надеяться, что применение обычного уравнения Пуассона—Больцмана еще не приводит к большой ошибке.

Если величина φ_1 определена из опыта (например, методом флуоресцентного зонда [39, 70]), то модифицированное нелинеаризованное уравнение Пуассона—Больцмана позволяет рассчитать первичный заряд мицеллы, а также распределения $\varphi(r)$ и $c_i(r)$. Особенно ценной является информация о первичном заряде, так как при заданном числе агрегации это позволяет найти число противоионов, входящих в первичную обкладку ДЭС. По [39] для ДСН при $n = 55$ и $l = 1,8$ нм первичный заряд мицеллы составляет $26,8 \pm 1,9$ элементарных зарядов, т. е. лишь половину от заряда 55 поверхностно-активных ионов. Если же принять, как это делалось выше, $l = 1,97$ нм, то при том же потенциале $\varphi_1 = 130$ мВ заряд мицеллы составит около 32 элементарных зарядов, так что уже в первичной обкладке ДЭС степень связывания противоионов достигает 42%. Если кроме того учесть дополнительное экранирование заряда противоионами в прилегающей к ядру оболочке шириной 0,5 нм, то степень связывания достигает величины $\beta = 0,55$ (в работе [39] при $l = 1,8$ нм получено $\beta = 0,65$). В соответствии с этим можно представить следующую картину распределения 55 противоионов около ядра мицеллы: 23 из них входят в первичную обкладку ДЭС, 7 — в оболочку, прилегающую к ядру, и 25 — в диффузную часть ДЭС. В данном случае мы имеем дело с двухслойным зарядом мицеллы, и величину ΔG^{el} можно рассчитать по формуле (103). Однако результат расчета чувствителен к предполагаемой величине ϵ_1 . Максимальное значение $\Delta G^{el}/nkT \approx 5,5$ получается при $\epsilon_1 = 80$. Если же, например, $\epsilon_1 = 40$, то $\Delta G^{el}/nkT \approx 4,2$.

В работе [46] уравнение Пуассона—Больцмана модифицировали при помощи полуэмпирического соотношения [106]

$$\epsilon(E) = \epsilon_\infty + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)/(1 + BE^2), \quad (108)$$

где индексы соответствуют значениям $E = 0$ и $E = \infty$ ($\epsilon_\infty = 6$), B — постоянная. Помимо уточненного описания ДЭС, в работе [46] была поставлена задача более точного расчета работы образования первичной обкладки ДЭС мицеллы. Обычно полагают, что при взаимном связывании ионов их вклад в электростатическую энергию исчезает. Это было бы так, если бы противоположно заряженные ионы действительно проникали друг в друга. Фактически же они образуют диполь, который взаимодействует с поверхностно-активными ионами мицеллы. Оценка такого ион-дипольного взаимодействия возможна, например, в рамках решеточной модели (с учетом взаимодействия соседей) [46]. Таким методом для ДСН при $l = 2,03$ нм были получены значения $\beta = 0,65$ в случае сферических и $\beta = 0,88$ в случае цилиндрических мицелл.

В. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В приближении среднего поля электростатические вклады в энергию Гиббса мицеллярной ячейки и в стандартную энергию Гиббса мицеллообразования совпадают, так что, оценивая величину ΔG^{el} , мы тем самым определяем и электростатический вклад в константу закона действия масс. Если учесть, что гидрофобный эффект составляет около $-1,5kT$ на одну группу CH_2 , то вклад $\Delta G^{el}/nkT$ порядка 4—5 следует признать относительно небольшим. Существенно, что $\Delta G^{el} > 0$ (тогда как основной вклад от гидрофобного эффекта отрицателен) и это, как видно из выражения (30), приводит к увеличению ККМ (при $\Delta G^{el}/nkT = 4,6$ критическая концентрация мицеллообразования в 100 раз больше, чем в отсутствие электростатического вклада). Нужно отметить, что влияние ионов на процесс мицеллообразования может быть опосредовано самим гидрофобным эффектом, поскольку растворенные ионы влияют на структуру воды [51, 81]. Интересной иллюстрацией этого положения может слу-

жить сильная зависимость размера мицелл додецилсульфата от природы противоиона [51], однако теория данного явления еще не разработана.

Оценивая электростатический вклад в энергию Гиббса, мы рассматривали сферические мицеллы, для которых такой вклад максимален. Аналогичные расчеты можно провести и для цилиндрических мицелл, но в этом случае из-за более плотной упаковки поверхностно-активных ионов и большей степени связывания противоионов электростатические эффекты менее значительны. В отношении самого явления полиморфного превращения мицелл (сферических в цилиндрические, цилиндрических в пластинчатые), мы ограничимся здесь одним общим замечанием. Некоторые авторы (см., например, работы [71, 75]) рассматривают его в чисто геометрическом аспекте, учитывая лишь форму молекул и их упаковку. В действительности такими процессами управляют энергетические соотношения. Строгое рассмотрение полиморфных превращений мицелл, как и малых кристаллов, базируется на обобщенном принципе Гиббса—Кюри [107] с использованием [как в выражениях (47) и (49)] понятия поверхностного натяжения. Для последнего, как и для многих других термодинамических величин, также можно выделить и тем или иным способом рассчитать характерный для ионных мицелл электростатический вклад (см., например, работу [22]). Однако детальное рассмотрение этих вопросов выходит за рамки данного обзора.

ЛИТЕРАТУРА

1. McBain J. W., Salmon C. S.//J. Amer. Chem. Soc. 1920. V. 42. P. 426.
2. Ekwall P.//Acta Acad. Abo. 1927. V. 4. P. 1.
3. Jones E., Bury C. R.//Phil. Mag. 1927. Ser. 7. V. 4. P. 841.
4. Grindley B. J., Bury C. R.//J. Chem. Soc. 1929. P. 679.
5. Murray R. C., Hartley G. S.//Trans. Faraday Soc. 1935. V. 31. P. 183.
6. Hartley G. S.//Aqueous solutions of paraffin-chain salts. Paris: Hermann, 1936. 69 p.
7. Rassing J., Sams P. J., Wyn-Jones E.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1974. V. 70. P. 1247.
8. Aniansson E. A. G., Wall S. N.//J. Phys. Chem. 1975. V. 79. P. 857.
9. Jaycock M. J., Ottewill R. H.//Proc. 4th Int. Congr. Surface Activity. 1964. V. 2. P. 545.
10. Aniansson E. A. G., Wall S. N., Almgren M. et al.//J. Phys. Chem. 1976. V. 80. P. 905.
11. Okubo T., Kitano H., Ishiwatari T., Isem N.//Proc. Roy. Soc. 1979. V. A366. P. 81.
12. Shinoda K., Hutchinson E.//J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 577.
13. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т.//Коллоидные поверхностно-активные вещества. М.: Мир, 1966. С. 16.
14. Moroi Y., Sugii R., Matuura R.//J. Colloid Interface Sci. 1984. V. 98. P. 184.
15. Moroi Y., Ikeda N., Matuura R.//Ibid. 1984. V. 101. P. 285.
16. Charbit G., Dorion F., Gaboriaud R.//Fluid Phase Equil. 1985. V. 20. P. 233.
17. Русанов А. И.//Коллоид. журн. 1987. Т. 49. С. 1129.
18. Elworthy P. H., Mysels K. J.//J. Colloid Interface Sci. 1966. V. 21. P. 331.
19. Cutler S. G., Meares P., Hall D. G.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1978. V. 74. P. 1758.
20. Hall D. G.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1972. V. 68. P. 668.
21. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
22. Русанов А. И.//Коллоид. журн. 1981. Т. 43. С. 890.
23. Solvent properties of surfactant solutions/Ed. K. Shinoda. N. Y.: Dekker, 1967. P. 1, 27.
24. Elworthy P. H., Florence A. T., Macfarlane C. B. Solubilization by surface-active agents. L.: Chapman and Hall, 1968.
25. Anacker E. W.//Cationic Surfactants. N. Y.: Dekker, 1970. P. 203.
26. Tanford C. The hydrophobic effect. N. Y.: Wiley, 1973. 200 p.
27. Mukerjee P.//Enriching topics from colloid and surface science/Eds H. van Olphen, K. Mysels. La Jolla: Theorex, 1975. P. 135.
28. Ekwall P., Stenius P.//Surface and colloid science/Ed. M. Kerker. L.: Butterworth, 1975. P. 215.
29. Nakagawa T., Tokiwa F.//Surface and colloid science. V. 9./Ed. E. Matijevic. N. Y.: Wiley, 1976. P. 69.
30. Мицеллообразование, солюбилизация, микроэмульсии. М.: Мир, 1980.
31. Wennerström H., Lindman B.//Phys. Rep. 1979. V. 52. P. 1.
32. Lindman B., Wennerström H.//Topics in current chemistry. V. 87. Berlin: Springer, 1980. P. 1.
33. Surfactants/Ed. Th. F. Tadros. N. Y.: Acad. Press, 1984. 342 p.
34. Overbeek J. T. G., Stigter D.//Rec. trav. chim. 1956. V. 75. P. 1263.
35. Loeb A. L., Overbeek J. T. G., Wiersema P. H. The electrical double layer around a spherical colloid particle. Cambridge: MIT Press, 1961.
36. Emerson M. F., Holtzer A.//J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 3718; 1967. V. 71. P. 1898.

37. Stigter D.//J. Colloid Interface Sci. 1974. V. 47. P. 473; J. Phys. Chem. 1974. V. 78. P. 2480; 1975. V. 79. P. 1008; P. 1015.
38. Frahm J., Diekmann S.//J. Colloid Interface Sci. 1979. V. 70. P. 440.
39. Frahm J., Diekmann S., Haase A.//Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1980. V. 84. P. 566.
40. Missel P. J., Mazer N. A., Benedek G. B., Young C. Y.//J. Phys. Chem. 1980. V. 84. P. 1044.
41. Gunnarson G., Jönsson B., Wennerström H.//Ibid. 1980. V. 84. P. 3114.
42. Jönsson B., Wennerström H.//J. Colloid Interface Sci. 1981. V. 80. P. 482.
43. Linse P., Gunnarson G., Jönsson B.//J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 413.
44. Cheu W. C., Seu P. N.//J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 2042.
45. Константинович А. В., Альбота Л. А.//Коллоид. журн. 1983. Т. 45. С. 68.
46. Beunen J. A., Ruckenstein E.//J. Colloid Interface Sci. 1983. V. 96. P. 469.
47. Mitchell D. J., Ninham B. W.//J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 2996.
48. Evans D. F., Ninham B. W.//Ibid. 1983. V. 87. P. 5025.
49. Evans D. F., Mitchell D. J., Ninham B. W.//Ibid. 1984. V. 88. P. 6344.
50. Akisada H.//J. Colloid Interface Sci. 1984. V. 97. P. 105.
51. Frahm J., Diekmann S.//Surfactants in solution. V. 2/Eds K. L. Mittal, B. Lindman. N. Y.: Plenum Press, 1984. P. 897.
52. Burchfield T. E., Woolley E. M.//J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 2149; Fluid Phase Equil. 1985. V. 20. P. 207.
53. Woolley E. M., Burchfield T. E.//J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 2155; 1985. V. 89. P. 714; Fluid Phase Equil. 1985. V. 20. P. 225.
54. Bashford M. T., Woolley E. M.//J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 3173.
55. Woolley E. M., Bashford M. T.//Ibid. 1986. V. 90. P. 3038.
56. Дерягин Б. В.//Успехи химии. 1979. Т. 48. С. 675.
57. Guggenheim E. A.//Phil. Mag. 1935. Ser. 7. V. 19. P. 588.
58. Van Rysselberghe P.//J. Phys. Chem. 1935. V. 39. P. 403.
59. Pitzer K. S., Silvester L. F.//J. Solution Chem. 1976. V. 5. P. 269.
60. Pitzer K. S., Roy R. N., Silvester L. F.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 4930.
61. Vanderzee C. E.//J. Chem. Therm. 1981. V. 13. P. 947; 1982. V. 14. P. 1051.
62. Peiper J. C., Pitzer K. S.//Ibid. 1982. V. 14. P. 613.
63. Fouss R. M., Katchalsky A., Lifson S.//Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1951. V. 37. P. 579.
64. Marcus R. A.//J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 1057.
65. Harris F. E., Rice S. A.//Ibid. 1956. V. 25. P. 955.
66. Katchalsky A., Alexandrowicz Z., Kedem O.//Chemical physics of ionic solutions/Eds B. E. Conway, R. G. Barrads. N. Y.: Wiley, 1966. P. 295.
67. Bell G. M., Dunning A. J.//Trans. Faraday Soc. 1970. V. 66. P. 500.
68. Mille M., Vanderkooij G.//J. Colloid Interface Sci. 1977. V. 59. P. 211.
69. Gunnarson G., Olofsson G., Wennerström H., Zacharov A.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1980. V. 76. P. 1287.
70. Fernandez M. S., Fromherz P.//J. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 1755.
71. Israelachvili J. M., Mitchell D. J., Ninham B. W.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1976. V. 72. P. 1525.
72. Gruen D. W. R.//J. Colloid Interface Sci. 1981. V. 84. P. 281.
73. Gruen D. W. R., de Lacey E. H. B.//Surfactants in solution. V. 1/Eds K. L. Mittal, B. Lindman. N. Y.: Plenum Press, 1984. P. 279.
74. Gruen D. W. R.//J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 146; P. 153.
75. Israelachvili J. M.//Physics of amphiphiles: micelles, vesicles and microemulsions. Amsterdam: North Holland, 1985. P. 24.
76. Müller N., Birkhahn R. H.//J. Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 957.
77. Svens B., Rosenholm B.//J. Colloid Interface Sci. 1973. V. 44. P. 495.
78. Podo F., Ray A., Nemethy G.//J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 6164.
79. Menger F. M., Jerkunica J. M., Johnston J. C.//Ibid. 1978. V. 100. P. 4678.
80. Boyer B. J., Menger F. M.//Ibid. 1980. V. 102. P. 5936.
81. Яковлев В. Д., Зайченко Л. П., Абрамзон А. А.//Журн. прикл. химии. 1979. Т. 52. С. 2471.
82. Мукерджи П., Кардинал Дж. Р., Десаи Н. Р. //Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии. М.: Мир, 1980. С. 142.
83. Whitten D. G., Bonolha J. B. S., Schanze K. S., Winkle J. R.//Surfactants in solution. V. 1/Eds K. L. Mittal, B. Lindman. N. Y.: Plenum Press, 1984. P. 585.
84. Rohde A., Sackmann E.//J. Colloid Interface Sci. 1979. V. 70. P. 494.
85. Sasaki T., Hattori M., Sasaki J., Nukina K.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1975. V. 48. P. 1397.
86. Lindman B.//Surfactants/Ed. Th. F. Tadros. N. Y.: Acad. Press, 1984. P. 83.
87. Русаков А. И., Куни Ф. М.//Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 2336.
88. Pitzer K. S., Brewer L.//Thermodynamics. N. Y.: McGraw-Hill, 1961.
89. Kale K. M., Cussler E. L., Evans D. F.//J. Phys. Chem. 1980. V. 84. P. 593.
90. Куни Ф. М., Русаков А. И.//Теор. мат. физика. 1970. Т. 2. С. 265.
91. Eicke H.-F.//Topics in current chemistry. V. 87. Berlin: Springer, 1980. P. 85.
92. Couper A.//Surfactants/Ed. Th. F. Tadros. N. Y.: Acad. Press, 1984. P. 19.
93. Mijndeliff P. F.//J. Colloid Interface Sci. 1970. V. 33. P. 255.
94. Nakagaki M., Handa T.//Structure/performance relationships in surfactants/Ed. M. J. Rosen. Washington: ACS, 1984. P. 73.
95. Mukerjee P., Mysels K. J. Critical micelle concentration of aqueous surfactant systems. NSRDS-NBS 36. US Nat. Bur. Stand., 1971.
96. Абрамзон А. А., Яковлев В. Д., Новоженец А. А.//Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. С. 1023.

97. Lindman B., Puyal M. C., Kamenka N. et al.//J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 1702.
98. Eriksson J. C., Ljunggren S., Henriksson U.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1985. V. 81. P. 833.
99. Eriksson J. C., Ljunggren S.//Ibid. 1985. V. 81. P. 1209.
100. Дерягин Б. В.//Коллоид. журн. 1940. Т. 6. С. 293; Trans. Faraday Soc. 1940. V. 36. P. 203.
101. Eriksson F., Eriksson J. C., Stenius P.//Colloids and Surfaces. 1981. V. 3. P. 339.
102. Stigter D.//J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 3608.
103. Овербек Дж.//Наука о коллоидах. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. Т. 1. С. 207.
104. Hoskin N. E.//Trans. Faraday Soc. 1953. V. 49. P. 1471.
105. Booth F.//J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 453.
106. James R. O., Healy T. W.//J. Colloid Interface Sci. 1972. V. 40. P. 65.
107. Русанов А. И.//Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. С. 917; Коллоид. журн. 1981. Т. 43. С. 903.

Ленинградский государственный университет