

УДК 541.18.04

**ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ
n-АЛКИЛСУЛЬФАТОВ НАТРИЯ И ПРИМЕНИМОСТЬ УРАВНЕНИЯ
ПУАССОНА—БОЛЬЦМАНА ДЛЯ ИХ ВЫЧИСЛЕНИЯ**

© 2012 В.С. Кузнецов, Н.В. Усольцева*, В.В. Быкова

ГОУ ВПО "Ивановский государственный университет"

Статья поступила 21 декабря 2010 г.

С доработки — 11 февраля 2011 г.

На примере четырех четных членов гомологического ряда *n*-алкилсульфатов натрия — децил-, додецил-, тетрадецил- и гексадецилсульфата — с помощью теории сильных электролитов Дебая—Хюккеля вычислены параметры, определяющие электростатические взаимодействия в мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ). Результаты расчетов для электростатической энергии Гиббса мицеллообразования сравниваются с таковыми, полученными согласно одному из приближенных решений уравнения Пуассона—Больцмана, а также с результатами его численного интегрирования для сферических мицелл. Определены условия применимости теории Дебая—Хюккеля по концентрации, размеру мицелл и числу атомов углерода в молекуле ПАВ. Показано, что теория Дебая—Хюккеля в представленном варианте позволяет экономно и с достаточной точностью вычислять все электростатические свойства мицелл и мицеллярных ионных растворов для ПАВ с числом атомов углерода в молекуле, начиная с 10 и выше и при концентрациях до 0,15 моль/дм³.

Ключевые слова: ионные мицеллы, электростатические взаимодействия, уравнение Пуассона—Больцмана, энергия Гиббса мицеллообразования, химический потенциал, теория Дебая—Хюккеля.

ВВЕДЕНИЕ

Ионные и неионные мицеллы в растворах ПАВ различаются не только наличием или отсутствием зарядов, но также своим строением и структурой поверхности. Модели ионных мицелл предполагают существование у их поверхности двойного электрического слоя (ДЭС), внутренняя часть которого сформирована поверхностно-активными ионами ядра мицеллы. Внешняя двойная обкладка ДЭС состоит из первой координационной сферы противоионов (плотный слой) и диффузного слоя, размеры которого определяются дебаевской толщиной. ДЭС мицеллы, включающий статистически распределенные вокруг ядра поверхностно-активные и противоионы, образуют в целом электронейтральную мицеллярную ячейку, являющуюся аналогом ионной атмосферы в теории растворов сильных электролитов Дебая—Хюккеля [1, 2].

Роль электростатических взаимодействий в мицеллярной ячейке чрезвычайно важна для процессов мицеллообразования, мицеллярного полиморфизма, солюбилизации, электропроводности, влияния солевых добавок и т.д. А указанные свойства растворов ПАВ, как известно, лежат в основе широкого круга их технологических приложений [3—5].

Методы экспериментального изучения электростатических взаимодействий в мицеллярных растворах ионных ПАВ включают потенциометрию [6, 7], электрофорез и электропроводность [8, 9], методы спиновых и спектральных зондов [1, 5] и другие. С их помощью определяют

* E-mail: nv_usoltseva@mail.ru

числа агрегации, заряды мицелл, потенциалы, степени связывания противоионов и другие свойства, а также зависимости этих свойств от концентрации ПАВ и добавки простого электролита. Следует заметить, однако, что даже для хорошо изученных растворов ионных ПАВ, например, додецилсульфата натрия (ДДСН), наблюдаются значительные вариации полученных результатов, кроме, пожалуй, чисел агрегации поверхностно-активных ионов [1, 5, 6, 10].

Что касается вычисления электростатических свойств ионных мицелл, в частности, потенциалов и электростатической составляющей энергии Гиббса мицеллообразования, то, как известно, используемое для этого уравнение Пуассона—Больцмана (нелинеаризированное) не решается точно для объектов с исправленной поверхностью. Анализ приближенных решений уравнение Пуассона—Больцмана (в сравнении с численным интегрированием) показывает, что то или иное приближенное аналитическое решение дает удовлетворительные результаты лишь в узкой области концентраций ПАВ [11].

Более доступный, экономичный и транспарентный путь вычислений электростатических параметров в растворах ионных ПАВ приводит к теории Дебая—Хюккеля, использующей линейаризированное уравнение Пуассона—Больцмана и основанной на известном в физике приближении среднего поля [12].

Сравнение результатов вычислений электростатических свойств мицеллярных растворов по теории Дебая—Хюккеля и нелинеаризированному уравнению Пуассона—Больцмана проводилось и ранее, но в основном лишь для электростатической энергии Гиббса мицеллообразования. При этом для расчетов привлекались либо экспериментальные, либо расчетные данные из других литературных источников [1—6, 10, 11]. Более глубокий анализ применимости теории Дебая—Хюккеля, вплоть до указания предельных значений критической концентрации мицеллообразования (ККМ), концентрации, радиусов мицелл и числа n_C углеродных атомов в молекуле ПАВ, насколько нам известно из доступной литературы, не проводился.

Поэтому в задачи настоящей работы входило следующее:

1. Расчет по теории Дебая—Хюккеля параметров, характеризующих электростатические взаимодействия в мицеллярной ячейке ионных ПАВ (степень ионизации мицеллы, плотность поверхностного заряда, электростатические и химические потенциалы, электростатическая энергия Гиббса мицеллообразования и мицеллярной ячейки) без использования дополнительных литературных источников.

2. Расчет пределов применимости теории Дебая—Хюккеля к мицеллярным растворам ионных ПАВ по значениям ККМ, концентрации ПАВ, радиусов мицелл, числу углеродных атомов n_C .

3. Проверка вычислений на примере растворов линейных алкилсульфатов натрия с числом $n_C = 10, 12, 14$ и 16 , широко используемых практически [1, 3, 5].

4. Расчет согласно одному из приближенных решений нелинеаризированного уравнения Пуассона—Больцмана и соответствующий численный расчет электростатической энергии Гиббса мицеллообразования ДДСН и сравнение с соответствующими вычислениями по теории Дебая—Хюккеля.

5. Сравнение полученных результатов с литературными данными.

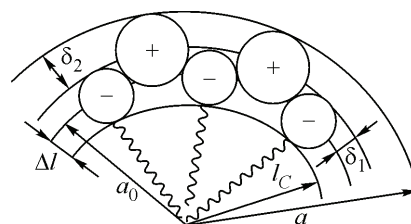
СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ ИОННОЙ МИЦЕЛЛЫ

Основные положения модели ионной сферической мицеллы сводятся к следующим допущениям.

1. Плотная упаковка гидрофобных частей молекул ПАВ в ядре мицеллы согласно капельной модели [1].

2. Мицелла рассматривается как крупный многозарядный сферический ион радиуса a , расположенный в центре мицеллярной ячейки. Заряд мицеллы q равномерно распределен по поверхности так, что плотность заряда $\sigma = \text{const}$. Размер ионов диффузной части ДЭС не учитывается. Длина развернутого линейного углеводородного радикала $l_C, \text{Å}$ и его объем $V_C, \text{Å}^3$ вычисляются по известным формулам [13]:

Рис. 1. Схематический разрез прямой сферической анионной мицеллы



$$l_C = (1,5 + 1,265 \cdot n_C), \quad (1)$$

$$V_C = (27,4 + 26,9 \cdot n_C). \quad (2)$$

3. Головные части поверхностно-активных ионов, несущие первичный заряд ядра, образуют внутреннюю часть плотного поверхностного слоя (слоя Гельмгольца), а его внешнюю часть (слой Штерна) образуют противоионы первой координационной сферы, которые встроены между первичными зарядами сферического ядра [10]. В свою очередь, головные части поверхностно-активных ионов плотного слоя частично погружены в гидрофобное ядро мицеллы. Например, в случае *n*-алкилсульфатов нуклеофильный эфирный кислород сульфатной группы может быть включен в гидрофобную часть мицеллы [14]. Таким образом, природа полярной части поверхностно-активных ионов и противоионов мицеллы учитывается их эффективными размерами. Внешний радиус плотного слоя считается радиусом *a* мицеллы, т.е.

$$a = a_0 + \delta = a_0 + \delta_1 + \delta_2, \quad (3)$$

где *a*₀ — радиус ядра мицеллы; *a*₀ = *l*_C + Δ*l*, Δ*l* — эффективный размер части поверхностно-активного иона, погруженного в ядро; δ₁ — эффективный размер выступающей из ядра части поверхностно-активного иона; δ₂ — эффективный размер выступающей части противоиона слоя Штерна [10].

На рис. 1 представлен схематический разрез части сферической прямой анионной мицеллы.

4. Среднее число агрегации *n* поверхностно-активных ионов (а также и радиус мицеллы) растет с длиной углеводородной цепи в гомологических рядах ПАВ, при этом уменьшается ККМ последних. Числа агрегации имеют небольшую дисперсию распределения [13], экспериментальные результаты их определений хорошо согласуются и могут считаться справочными данными [14, 16]. Теоретические значения чисел агрегации определяются в рамках капельной модели [1]:

$$n = (4/3)\pi \cdot l_C^3 / V_C. \quad (4)$$

Расчеты по (4) дают немного заниженные результаты (в пределах ~10 %) в связи с тем, что плотно упаковываются не все углеводородные части алкильных цепей [1, 17]; если же вместо *l*_C в числителе (4) взять величину *a*₀, то результаты будут близки к табличным данным.

В разделе "Приложение" даются методики расчетов параметров, определяющих электростатические свойства мицеллярных растворов ионных ПАВ, а также точности и пределов применимости к таковым теории сильных электролитов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вычисления проводились для четырех членов гомологического ряда анионных ПАВ — *n*-алкилсульфатов натрия с числом углеродных атомов в молекуле *n*_C = 10, 12, 14 и 16. Четные члены ряда дают более стабильные мицеллярные растворы и применяются практически [1, 4, 5]. Из них ДДСН является наиболее исследованным ионным ПАВ.

Вычисления электростатических, химических и термодинамических потенциалов проведено при концентрациях, равных ККМ и *T* = 298 К, превышающей точку Крафта для этих ПАВ. При оценке параметров δ₁ и δ₂ учитывались следующие соображения. Радиус гидратированного сульфат-иона 0,23 нм, эфирного кислорода (—O—), отнесенного к углеводородной части поверхностно-активного иона, 0,1 нм, радиус молекулы H₂O ~ 0,1 нм; с учетом почти полной лиофобизации поверхностно-активного иона во внутренней части плотного слоя принимали δ₁ = 0,02 нм [5, 18]. Наружная часть плотного слоя (слоя Штерна) может составлять от половины до трети диаметра гидратированного иона Na⁺, принято δ₂ = 0,15 нм, и тогда δ = 0,17 нм, что близко к значениям, указанным в [10, 17].

*Электростатические свойства ионных мицелл в растворах *n*-алкилсульфатов натрия при их ККМ и 298 К, рассчитанные по теории Дебая—Хюккеля*

Параметр	n_c				Параметр	n_c			
	10	12	14	16		10	12	14	16
ККМ, 10^{-3} , моль/дм ³	30,5	8,1	2,0	0,5	$\varphi''(a), kT/e_0$	1,26	1,25	1,19	1,07
n	44	58	75	89	$-\varphi(a), kT/e_0$	1,19	1,93	3,27	5,21
$\chi \cdot a$	1,04	0,64	0,36	0,21	$-\varphi(a_0), kT/e_0$	3,64	5,11	7,73	11,49
$1 - \beta$	0,07	0,08	0,11	0,14	$-G^E, kT$	0,59	1,18	1,59	2,05
$\sigma, e_0/\text{нм}^2$	0,12	0,13	0,16	0,20	$-\mu_{\pm}, kT$	0,10	0,09	0,07	0,06
$-\varphi'(a), kT/e_0$	2,45	3,18	4,46	6,28	$g_{\text{эл}}, kT$	0,60	0,97	1,63	2,60

Примечание. χ — экранировочный параметр теории Дебая—Хюккеля (величина, обратная дебаевской толщине); β — степень связывания противоионов; $(1 - \beta)$ — степень ионизации мицеллы; σ — плотность поверхностного заряда; $\varphi'(a)$ — собственный электростатический потенциал мицеллы; $\varphi''(a)$ — потенциал, создаваемый ионами ионной атмосферы (мицеллярной ячейки); $\varphi(a)$ — общий потенциал на поверхности мицеллы; $\varphi(a_0)$ — потенциал, создаваемый голой мицеллой (гидрофобным ядром); G^E — избыточная электростатическая энергия Гиббса мицеллярной ячейки; μ_{\pm} — средний ионный химический потенциал; $g_{\text{эл}}$ — электростатическая энергия Гиббса мицеллообразования в расчете на один заряд мицеллы.

Известно, что диэлектрическая проницаемость ϵ электролита ПАВ в области ДЭС мицеллы ниже, чем таковая для чистого растворителя, и зависит от напряженности поля и чисел гидратации ионов. Последние определяются акустическими исследованиями по сжимаемости растворов [19—21]. Подобные исследования электролитов малочисленны, для мицеллярных растворов просто отсутствуют. Наиболее часто принимаемое значение для мицеллярных растворов в области ДЭС при относительно невысоких концентрациях $\epsilon \approx 50$ [10], что и принято в настоящей работе, поскольку указанные вопросы в ее компетенцию не входили.

Таким образом, хотя параметрам δ (или a) и ϵ придаются весьма обоснованные значения, их в определенной степени можно считать подгоночными параметрами, корректирующими множество теоретических несовершенств теории Дебая—Хюккеля.

Степень мицеллизации в растворах *n*-алкилсульфатов натрия в области ККМ составляет 0,080, 0,077, 0,069 и 0,063 для ПАВ с $n_c = 10, 12, 14$ и 16 соответственно.

В таблице приведены основные свойства *n*-алкилсульфатов натрия, определяющие их электростатические взаимодействия в водном растворе, рассчитанные согласно теории Дебая—Хюккеля.

При увеличении n_c в ряду исследуемых алкилсульфатов их ККМ убывают (при ϵ и $T = \text{const}$) пропорционально \sqrt{C} , т.е. примерно в 2 раза для каждого последующего ПАВ, при этом n увеличивается в 1,2—1,3 раза, поэтому произведение $\chi \cdot a$ убывает в среднем в 1,6—1,7 раза. Степень ионизации мицелл $(1 - \beta)$ слабо возрастает с увеличением n_c , так как слабо возрастает величина $(C^{-1/3}/n)$ (формулы (11) и (12) "Приложения"); соответственно немного уменьшается величина β от 0,93 ($n_c = 10$) до 0,86 ($n_c = 16$).

Плотность поверхностного заряда мицеллы сложным образом зависит от a , n_c и C . Если сравнение для членов гомологического ряда проводить при одинаковой концентрации, то очевидно, согласно формулам (10) и (11) "Приложения" $\sigma \sim n$, а $(1 - \beta) \sim 1/n$ и, соответственно, σ с увеличением n_c (следовательно и a) при прочих равных условиях должна падать. Если же иметь в виду для каждого ПАВ свое значение ККМ, то картина получается обратная: с увеличением n_c сильно падает ККМ, увеличивается межионное расстояние $\bar{r}_{\text{им}}$, возрастание $(1 - \beta)$ склоняет чашу весов в пользу слабого увеличения σ примерно от 0,12 для ПАВ с $n_c = 10$ до 0,2 $e_0/\text{нм}^2$ для ПАВ с $n_c = 16$.

В работе [11] показано, что при малой плотности заряда, составляющей $0,025 \text{ Кл/м}^2 = 0,156 e_0/\text{нм}^2$, теория Дебая—Хюккеля дает лучшие результаты (в частности для электростатической составляющей энергии Гиббса мицеллообразования) по сравнению с теми или иными приближенными решениями нелинеаризованного уравнения Пуассона—Больцмана. Очевидно, что это относится и к электростатическим потенциалам. Приводим экспериментальные данные по электростатическим потенциалам ядра и поверхности мицелл $\varphi(a_0)$ и $\varphi(a)$ для *n*-алкилсульфатов натрия при их ККМ и 298 К, полученные методом флюоресцентного зонда [22]: $\varphi(a_0) = -3,65kT/e_0$ ($n_C = 10$); $\varphi(a_0) = -5,04$ ($n_C = 12$); методом электропроводности [23]: $\varphi(a_0) = -5,7$ ($n_C = 12$). Наши расчеты (см. таблицу): для ДСН — $3,46kT/e_0$ и для ДДСН $(-5,11)$. Для *n*-алкилсульфатов натрия с n_C 14 и 16 экспериментальные данные приведены при 308 К [30]: $\varphi(a_0) = -8,6kT/e_0$ и $(-10,8)$ соответственно. Согласно нашим расчетам при 298 К (см. таблицу) эти значения составляют $(-7,73)$ и $(-11,49)$. Если последние значения пересчитать на 308 К, то получим $(-8,43)$ и $(-10,21)$ соответственно. Приведенные результаты свидетельствуют о хорошем согласии расчетов по теории Дебая—Хюккеля с экспериментальными данными.

Результаты расчетов потенциалов диффузной части ДЭС $\varphi(a)$ и собственных электростатических потенциалов мицеллы $\varphi'(a)$, проведенные согласно одному из приближений нелинеаризованного уравнения Пуассона—Больцмана для ДДСН, таковы [10]: $\varphi(a) = -2,6kT/e_0$ и $\varphi'(a) = -3,11$. Как следует из таблицы, наш расчет дает $(-1,93)$ и $(-3,18)$ соответственно.

Избыточная электростатическая энергия Гиббса мицеллярного раствора (в данном случае — мицеллярной ячейки) равна энергии электростатических взаимодействий между всеми ионами в объеме ячейки. При очень больших разведениях $\chi a \rightarrow 0$ и, как следует из (22) "Приложения", G^E становится независимой от a :

$$G^E \approx -\left(\sum_i N_i q_i\right) \cdot q\chi / 3\varepsilon. \quad (5)$$

Полезную информацию может дать также уравнение (23) "Приложения" при $\chi a < 1$:

$$(G^E / kT) \approx -q / e_0 \left(\frac{1}{4} \chi a + \frac{1}{9} \right) = -n(1 - \beta) \cdot \left(\frac{1}{4} \chi a + \frac{1}{9} \right). \quad (6)$$

Вычисления по ур. (6) дают для ПАВ с n_C 10, 12, 14 и 16 значения G^E/kT $-1,19$, $-1,33$, $-1,59$ и $-2,05$ соответственно. Сравнение с данными таблицы свидетельствуют, что чем меньше концентрация и χa , тем точнее расчет по приближенному ур. (6), а величина G^E/kT становится пропорциональной заряду мицеллы.

Избыточный химический потенциал ионов μ_i^E раствора в случае электролита типа I—I равен среднему ионному химическому потенциалу: $\mu_i^E = \mu_i - \mu_i^{\text{идеал}} = \mu_{\pm}$ и определяет соответствующую работу в изотермоизобарическом переносе иона. Крупная неполярная часть поверхностно-активных ионов подвержена гидрофобной гидратации, энтальпия и энтропия которой более отрицательны, чем для других веществ со слабым молекулярным полем [24]. Поэтому отрицательные значения μ_{\pm} для алкилсульфатов должны быть большими, чем, например, для стандартного хлорида натрия (а коэффициенты активности, соответственно, меньшими). Средние ионные коэффициенты активности для исследованных *n*-алкилсульфатов натрия при ККМ в порядке n_C 10, 12, 14 и 16 равны 0,902, 0,913, 0,928 и 0,944, для растворов NaCl при тех же концентрациях и температуре: 0,912, 0,922, 0,941 и 0,984 [25].

Основной задачей теории мицеллообразования является определение гидрофобной и электростатической составляющих энергии Гиббса: во взаимодействии и противоборстве соответствующих процессов и создается ионный мицеллярный раствор. Обычно электростатическая энергия составляет 15—20 % от гидрофобной. Уравнение (25) "Приложения" преобразуется к виду:

$$g_{\text{эл}} = \frac{\sigma \cdot e_0 \cdot a}{2\varepsilon \cdot kT \cdot (1 + \chi a)}. \quad (7)$$

Такое же уравнение приводится в работе [26]. Очевидно, что $g_{\text{эл}}$ увеличивается с уменьшением

концентрации ПАВ (в данном случае их ККМ), возрастанием размера мицеллы и плотности заряда, т.е. существенным образом зависит от дебаевского параметра χ . Используя формулу (25) "Приложения", принимая рассчитанные значения n и $(1 - \beta)$, можно оценить пределы изменения $g_{эл}$. При $1/\chi \rightarrow 0$, $\chi \rightarrow \infty$, $g_{эл} \rightarrow 0$, очевидно, это нижний предел соответствует мицелле с зарядом $q = 0$ (неионная мицелла). Если же $1/\chi \rightarrow \infty$, $\chi \rightarrow 0$ и $g_{эл} \approx \frac{1}{2a} \cdot \frac{q \cdot e_0}{\epsilon}$; это дает верхний предел изменения $g_{эл}$, равный 1,22 kT ($n_C = 10$); 1,58 ($n_C = 12$); 2,23 ($n_C = 14$) и 3,14 ($n_C = 16$). Заметим, что при увеличении n_C разность рассчитанных значений $g_{эл}$ (см. таблицу) и их верхних пределов сокращается.

На рис. 2 представлены средние ионные химические потенциалы ионов в растворах n -алкилсульфатов натрия и их электростатическая энергия Гиббса мицеллообразования, вычисленные при соответствующих ККМ и 298 К. Здесь $g_{эл}$ рассчитаны: 1) по теории Дебая—Хюккеля; 2) по одному из приближенных решений нелинеаризованного уравнения Пуассона—Больцмана [27]; 3) численным его решением, при этом, конечно, для всех трех вариантов используются одинаковые параметры σ , ϵ , n и $(1 - \beta)$.

Приближенное решение нелинеаризованного уравнения [27], которое, согласно [11], дает значения $g_{эл}$, наиболее близкие к численному решению, для сферических мицелл имеет вид:

$$\frac{g_{эл}}{kT} = y_0 - \frac{1}{S} \left[4 \operatorname{ch} \left(\frac{y_0}{2} \right) + \frac{16}{x_0} \ln \left(\operatorname{ch} \frac{y_0}{4} \right) - 4 \right], \quad (8)$$

где $y_0 = \left(\frac{e_0 \phi(r)}{kT} \right)_{r=a}$; $y = \frac{e_0 \phi(r)}{kT}$; $-S = \left(\frac{dy}{dx} \right)_{x=x_0} = -\frac{4\pi\sigma e_0}{\chi \epsilon kT}$; $x = \chi r$ и $x_0 = \chi a$, а y_0 является решением уравнения:

$$2 \operatorname{sh} \left(\frac{y_0}{2} \right) + \frac{4}{x_0} \operatorname{th} \left(\frac{y_0}{4} \right) = S. \quad (9)$$

Из рис. 2 видно, что теория Дебая—Хюккеля при значениях ККМ от $30 \cdot 10^{-3}$ М для ДСН до $0,5 \cdot 10^{-3}$ М для гексадецилсульфата дает превосходные результаты; приближение, соответ-

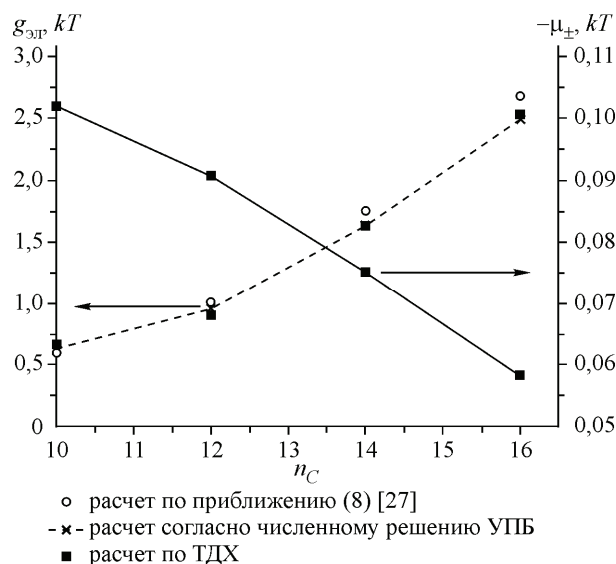


Рис. 2. Зависимость электростатической энергии Гиббса мицеллообразования $g_{эл}$ (в расчете на один заряд мицеллы) и электрохимического потенциала μ_{\pm} ионов раствора ПАВ от числа атомов углерода n_C в мицелле n -алкилсульфатов натрия при их ККМ

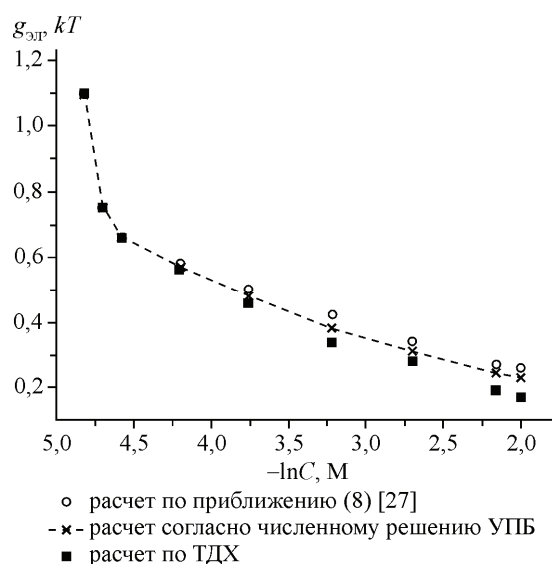


Рис. 3. Зависимость электростатической энергии Гиббса мицеллообразования ДСН (в расчете на один заряд мицеллы) от концентрации ПАВ, моль/дм³

вующее формулам (8) и (9), также хорошо описывает результаты, но имеет тенденцию к уменьшению точности при возрастании n_C .

Для одного из исследованных n -алкилсульфатов, именно для ДДСН, аналогичные сравнительные вычисления $\varphi(a)$ и $g_{эл}$ были проведены в зависимости от концентрации, начиная с ККМ ДДСН, до концентрации, при которой еще межмицеллярным взаимодействием можно пренебречь; при этой концентрации $\alpha_m \approx 0,6$ [29]. Результаты представлены на рис. 3, из которого следует, что расхождение в значениях $g_{эл}$ между вычислениями по теории Дебая—Хюккеля по приближению (8) и численному решению уравнения Пуассона—Больцмана начинают быть заметными при $M \geq 0,03$ и увеличиваются по мере возрастания концентрации.

При этом приближение (8) дает завышенные результаты, а теория Дебая—Хюккеля — заниженные по сравнению с результатами численного решения. Однако эти расхождения в исследуемой области концентраций все же невелики. Так, при $M = 0,133$ теория Дебая—Хюккеля, численное решение уравнения Пуассона—Больцмана и приближение (8) дают значения $g_{эл}$, равные 0,19, 0,23 и 0,27 kT соответственно.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Плотность поверхностного заряда и степень связывания противоионов ионной мицеллы

Плотность поверхностного заряда мицеллы:

$$\sigma = e_0(n - N) / 4\pi \cdot a^2 = e_0n(1 - \beta) / 4\pi \cdot a^2, \quad (10)$$

где N — число агрегации противоионов в плотном слое мицеллы; $\beta = (N/n)$ — степень связывания противоионов; $(1 - \beta)$ — степень ионизации мицеллы; $e_0n \cdot (1 - \beta) = q$ — заряд мицеллы (для I—I электролита ПАВ).

Степень связывания противоионов является функцией состояния мицеллярной системы $\beta = \beta(C, n, T)$ и определяет состав мицеллярного ионного раствора [1] и потенциалы ДЭС. В отличие от числа агрегации, измерения β обнаруживают большой разброс экспериментальных значений, приводящий порой к противоречивым результатам. В некоторых последних работах обоснованно считают, что экспериментальные результаты определения β дают несколько заниженные оценки [10, 17, 18].

В настоящей работе используется электростатическая оценка степени связывания β . При этом кулоновская энергия взаимодействия U_{im} противоиона i в растворе с мицеллой m рассчитывается в единицах kT . Достаточное условие связывания i и m $U_{im} \geq kT$, для I—I электролита $U_{im} = e_0^2n(1 - \beta) / \varepsilon \cdot \bar{r}_{im}$, откуда

$$(1 - \beta) \geq kT \cdot \varepsilon \cdot \bar{r}_{im} / e_0^2 \cdot n, \quad (11)$$

где kT — больцмановский фактор; \bar{r}_{im} — среднее межионное расстояние в растворе.

При этом $\bar{r}_{im} = (\sum_i C_i + C_m)^{-1/3}$. Если α_m — степень мицеллизации сильного I—I электролита ПАВ, то $\sum_i C_i = (1 - \alpha_m) \cdot 2 \frac{CN_A}{10^3}$, а $C_m = \alpha_m \cdot \frac{CN_A}{10^3}$. Здесь $\sum_i C_i$ — концентрация мономерных ионов (см^{-3}); C_m — концентрация мицелл (см^{-3}); C — брутто-концентрация ПАВ в растворе (моль/дм^{-3}). Таким образом,

$$\bar{r}_{im} = \left[\frac{CN_A}{10^3} (2 - \alpha_m) \right]^{-1/3}. \quad (12)$$

Здесь мы пренебрегли явлением предмицеллярной ассоциации ионов (димеризации) [28]. Как показано в [29], степень димеризации ионов невелика и практически мало влияет на парциальные свойства ионов в мицеллярной ячейке, а также и на электростатические потенциалы.

Степень мицеллизации α_m растворов при концентрациях, соответствующих ККМ, обычно составляет около 10%. Она может быть оценена по формуле, полученной исходя из квази-

мической модели мицеллообразования [1]:

$$\alpha_m \approx (n-2) / (n-1) \cdot (\sqrt{2n} + 2). \quad (13)$$

Электростатические потенциалы ДЭС ионной мицеллы

Последовательное и строгое изложение теории Дебая—Хюккеля, дающей наилучшие результаты в рамках ее применимости по сравнению с другими вариантами статистических теорий растворов электролитов, представлено в ряде монографий, учебников, обзоров, например, [30—32]. Нелинеаризированное уравнение Пуассона—Больцмана в общем случае имеет вид

$$\nabla^2 \varphi(r) = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \sum_i N_i q_i \exp\left[-\frac{q_i \varphi(r)}{kT}\right], \quad (14)$$

где ∇^2 — оператор Лапласа; $\varphi(r)$ — потенциал электростатического поля электролита на расстоянии r от центрального иона (в данном случае — ионной мицеллы), усредненный по всем конфигурациям остальных ионов в ионной атмосфере (мицеллярной ячейке); N_i и q_i — число и заряд ионов сорта i ; ε — диэлектрическая проницаемость среды.

Разложение экспоненты в (14) с отбрасыванием нелинейных членов приводит к линеаризованному уравнению, которое решается в полярной системе координат, и для сферического иона имеет вид:

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \cdot \frac{d\varphi(r)}{dr} \right) = \chi^2 \cdot \varphi(r), \quad (15)$$

где

$$\chi = \left(\frac{4\pi}{\varepsilon \cdot kT} \cdot \sum_i q_i^2 \cdot n_i \right)^{1/2}, \quad (16)$$

q_i, n_i — заряд и плотность ионов сорта i .

Линеаризация (14) допустима при известном условии:

$$|q_i \cdot \varphi(r)| \leq kT, \quad (17)$$

что осуществимо (при данных q_i и T) в случае относительно малых потенциалов.

Решением уравнения (15) во втором приближении теории Дебая—Хюккеля является потенциал среднего поля [31, 32]:

$$\varphi(r) = \frac{q}{1 + \chi a} \cdot \frac{1}{\varepsilon r} \cdot e^{\chi a} \cdot e^{-\chi r}. \quad (18)$$

На поверхности мицеллы, т.е. при $r = a$, имеем

$$\varphi(a) = \frac{q}{1 + \chi a} \cdot \frac{1}{\varepsilon a}. \quad (19)$$

Собственный потенциал на поверхности сферы радиуса a с зарядом q равен $\varphi'(a) = q/\varepsilon \cdot a$, и тогда с учетом (19) получим

$$\varphi''(a) = \varphi(a) - \varphi'(a) = -\frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{q\chi}{1 + \chi a}. \quad (20)$$

При средних значениях ε и σ в плотном слое мицеллы $\Delta E_n \approx \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon}$. Очевидно, $\Delta E_n \approx \frac{\varphi(a) - \varphi(a_0)}{\delta}$, $\sigma = -\frac{\varepsilon}{4\pi} \cdot \frac{\partial\varphi(r)}{\partial r}$, производная $(\partial\varphi(r)/\partial r)$ находится дифференцированием (18) и при $r = a_0$ $(\partial\varphi(r)/\partial r)_{r=a_0} = -\frac{q_0}{\varepsilon \cdot a_0^2}$, где $q_0 = n \cdot e_0$ — первичный заряд ядра мицеллы. Тогда получим:

$$\varphi(a_0) = \varphi(a) - (e_0 \cdot n / \varepsilon \cdot a_0^2) \cdot \delta. \quad (21)$$

Избыточная электростатическая энергия Гиббса ионной мицеллярной ячейки

При вычислении электростатической энергии Гиббса мицеллярной ячейки использовался известный метод Дебая последовательного заряжения ионов из состояния идеального раствора

невзаимодействующих ионов до состояния с определенным потенциалом, соответствующим данному исследуемому раствору [1, 31, 32]. При этом $G^{эл}$ получает смысл избыточной величины, равной работе зарядения ионов. Пусть переменный заряд ионов равен $e_0\lambda$, где величина λ изменяется от 0 до 1. Тогда $G^{эл} = G^E \approx \Delta G^{зар}$. Здесь G^E — избыточная электростатическая энергия Гиббса системы ионов; $\Delta G^{зар}$ — изменения электростатической энергии Гиббса в процессе зарядения указанной системы. В этом случае потенциал (20) становится функцией переменного заряда λ , т.е. $\phi''(\lambda)$. Интегрируя $\phi''(\lambda)$, получим

$$\begin{aligned} \frac{1}{V}G^E &= -\int_0^1 \sum_i n_i \phi''(\lambda) q_i d\lambda = -\int_0^1 \sum_i n_i \left(\frac{\lambda q_i}{\varepsilon} \right) \cdot \frac{\lambda q \chi}{1 + \lambda \chi a} d\lambda = -\frac{(\sum_i n_i q_i) \cdot q \chi}{\varepsilon} \cdot \int_0^1 \frac{\lambda^2 q \lambda}{1 + \lambda \chi a} = \\ &= -\frac{(\sum_i n_i q_i) \cdot q \chi}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{(\chi a)^3} \left[\ln(1 + \chi a) - \chi a + \frac{1}{2}(\chi a)^2 \right], \end{aligned} \quad (22)$$

где V — объем мицеллярной ячейки, в котором сосредоточены все ионы, кроме мицеллы. При условии $(-1 \leq \chi a \leq 1)$ $\ln(1 + \chi a)$ может быть разложен в полиномиальный ряд. Четыре первые члены разложения обеспечивают достаточную точность, что обсуждается в дальнейшем. Тогда элементарные преобразования (22) дают плотность избыточной электростатической энергии Гиббса:

$$\frac{1}{V}G^E = -\frac{q \cdot \sum_i n_i q_i}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{3} \chi \left[1 - \frac{3}{4} \chi a \right]. \quad (23)$$

Объем шарового слоя мицеллярной ячейки, в котором ионы создают усредненный потенциал $\phi''(a)$, равен $V = \frac{4}{3} \pi \left[\left(a + \frac{1}{\chi} \right)^3 - a^3 \right]$. Используя формулу (16) и преобразуя (23), окончательно получим

$$G^E = -\frac{q \cdot kT}{e_0} \cdot \alpha(a, \chi), \quad (24)$$

где $\alpha(a, \chi) = \frac{1}{4} a \chi + \frac{1}{12} (a \chi)^2 - \frac{1}{4} (a \chi)^3 + \frac{1}{9}$.

Химические потенциалы ионов мицеллярного раствора и электростатическая энергия Гиббса мицеллообразования

Фундаментальной характеристикой раствора является химический потенциал его компонентов — парциальная энергия Гиббса. Для вычисления избыточного химического потенциала ионов μ_i^E (электрического потенциала) можно продифференцировать (20) по χ и (11) по n_i :

$\mu_i^E = \frac{\partial G^E}{\partial \chi} \cdot \frac{\partial \chi}{\partial n_i} \cdot \frac{1}{V}$, в результате после преобразований получим

$$\mu_i^E = -\frac{q \cdot e_0}{\varepsilon} \cdot \frac{\gamma(a, \chi)}{\beta(a, \chi)}, \quad (25)$$

где $\gamma(a, \chi) = \frac{a}{2\chi} + \frac{1}{3} a^2 - \frac{3}{2} a^3 \chi$, $\beta(a, \chi) = \frac{4a^2}{\chi} + \frac{4a}{\chi^2} + \frac{4}{3\chi^3}$.

Электростатическая энергия Гиббса мицеллообразования может быть записана, согласно классической электростатике, в виде [1]: $G_{эл} \approx \phi(a) \cdot q \frac{1}{2}$, где $\phi(a)$ задается формулой (19).

В расчете на единицу заряда мицеллы получим

$$g_{эл} \approx \phi(a) \cdot e_0 \frac{1}{2} = \frac{1}{2a} \cdot \frac{q \cdot e_0}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{1 + \chi a}. \quad (26)$$

**Точность и пределы применимости теории Дебая—Хюккеля
к ионным мицеллярным растворам**

Точность разложения функции $\ln(1 + \chi a)$ с четырьмя первыми членами ряда в формуле (22) задается неравенством

$$\frac{F(\chi a)}{\ln(1 + \chi a)} \leq 1 - \theta, \quad (27)$$

где θ — наперед заданная точность разложения указанной функции, а $F(\chi a) = \chi a - \frac{(\chi a)^2}{2} + \frac{(\chi a)^3}{3} - \frac{(\chi a)^4}{4}$. При $\theta \approx 10\%$ значение $\chi a \leq 0,89$, при $\theta \approx 12\%$ $\chi a \leq 0,93$, и $\chi a = 1$ при $\theta \geq 16\%$.

Из формул (17), (19) и (20) следуют два условия применимости теории Дебая—Хюккеля для вычисления потенциалов:

$$|q \cdot q_i \chi / (1 + \chi a) \cdot \varepsilon| \leq kT, \quad (28)$$

$$|q \cdot q_i / (1 + \chi a) \cdot \varepsilon \cdot a| \leq kT. \quad (29)$$

Эти условия свидетельствуют о применимости теории Дебая—Хюккеля с тем большей точностью, чем ниже концентрация мицеллярного раствора (28) и чем крупнее мицелла (29). Подстановка соответствующих формул для $q_i = e_0$, $|q|$, χ и $(1 - \beta)$ дает после преобразования соответственно неравенства:

$$a \cdot B^{1/3} (2 - \alpha_m)^{1/3} \cdot C^{1/3} [1 + a^{-1} \cdot e_0^{-1} \cdot \varepsilon^{1/2} \cdot A^{-1/2} \cdot B^{-1/2} \cdot C^{-1/2}] \geq 1, \quad (30)$$

$$a \cdot B^{1/3} (2 - \alpha_m)^{1/3} \cdot C^{1/3} [1 + a \cdot e_0 \cdot \varepsilon^{-1/2} \cdot A^{1/2} \cdot B^{1/2} \cdot C^{1/2}] \geq 1, \quad (31)$$

где $A = 4\pi/kT$; $B = 2N_A/10^3$.

Совместное решение неравенств (30) и (31) приводит к общему теоретическому условию применимости теории Дебая—Хюккеля к мицеллярным ионным растворам в зависимости от их концентрации и размера мицелл:

$$a \cdot C^{1/2} \cdot (e_0 \cdot A^{1/2} \cdot B^{1/2} \cdot \varepsilon^{-1/2}) \leq 1. \quad (32)$$

ВЫВОДЫ

Таким образом, теория сильных электролитов Дебая—Хюккеля при использовании двух подгоночных параметров δ и ε экономично и правильно оценивает свойства, определяющие всю совокупность электростатических взаимодействий в ионных мицеллярных растворах для ПАВ с $n_C \geq 10$. При брутто-концентрациях ПАВ до 0,15 М погрешности расчетов по теории Дебая—Хюккеля не превышают 20 %, а при $C < 0,03$ М — 10 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. — СПб.: Химия, 1992.
2. Sanghrian V., Schmitz K.S. // *Langmuir*. — 2000. — **16**. — P. 7566.
3. Смирнова Н.А. // *Успехи химии*. — 2005. — **74**, № 2. — С. 138.
4. Yang J. // *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. — 2002. — **7**. — P. 276.
5. Сердюк А.И., Кучер Р.В. Мицеллярные переходы в растворах поверхностно-активных веществ. — Киев: Наукова думка, 1987.
6. Hartland G.V., Grieser F., Whiete L.R. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*. — 1987. — **83**. — P. 591.
7. Подчасская Е.С., Усъяров О.Г. // *Коллоид. журн.* — 2005. — **67**, № 2. — С. 206.
8. Chiu Y.C., Kuo C.Y., Wang C.W. // *J. Dispersion Sci. Technology*. — 2000. — **21**. — P. 327.
9. Духин С.С. Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. — Киев: Наукова думка, 1975.
10. Усъяров О.Г. // *Коллоид. журн.* — 2007. — **69**, № 1. — С. 95.
11. Андреев В.А., Власов А.Ю., Смирнова Н.А. // *Журн. физ. химии*. — 2006. — **80**, № 1. — С. 39.
12. Кубо Р. Статистическая механика. — М.: Мир, 1967.
13. Tanford C.J. // *J. Phys. Chem.* — 1972. — **76**, N 21. — P. 3020.

14. *Bockstahl F., Pachoud E., Duplatre G., Billard J.* // J. Phys. Chem. – 2000. – **256**. – P. 307.
15. *Mileva E.* // J. Colloid Interface Sci. – 2000. – **232**. – P. 211.
16. *Thevenot C., Grassel B., Bastiat G., Binana W.* // Colloids Surf. A. Physicochem. Engin. Aspects. – 2005. – **252**. – P. 205.
17. *Kim D.-H., Oh S.-G., Cho C.-G.* // Colloid Polym. Sci. – 2001. – **279**. – P. 39.
18. *Kusnetsov V., Usol'tseva N., Zherdev V., Bykova V.* // Colloid J. – 2010. – **72**, N 2. – P. 211.
19. *Савицкас Р.И., Ципанис И.Н.* // Акустический журн. – 1977. – № 27. – С. 271.
20. *Onori G.* // J. Phys. Chem. – 1987. – **87**. – P. 1951.
21. *Зайцев А.А., Афанасьев В.Н.* // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 5. – С. 926.
22. *Frahm J., Diekmann S., Haase A.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1980. – **84**, N 6. – P. 566.
23. *Dunstan D.E., Whiete L.R.* // J. Colloid. Interface Sci. – 1990. – **134**. – 147.
24. *Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.* Сольвофобные эффекты. – Л.: Химия, 1989.
25. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
26. *Schiloach A., Blankshtain D.* // Langmuir. – 1998. – **14**. – P. 1618.
27. *Ohshima H., Healy T.W., White L.R.* // J. Colloid. Interface Sci. – 1982. – **90**. – 17.
28. *Паничева Л.П., Маркина З.М.* // Коллоид. журн. – 1981. – **43**, № 4. – С. 671.
29. *Kusnetsov V.S., Usol'tseva N.V., Blinov A.P.* // Russian J. Phys. Chem., A. – 2008. – **82**, N 13. – P. 2346.
30. *Фаулер Р., Гуггенгейм Е.* Статистическая термодинамика. – М.: Изд-во иностр. лит., 1969.
31. *Шахпаронов М.М.* Введение в молекулярную теорию растворов. – М.: ГИТТЛ, 1966.
32. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Т. 1. – М.: Наука, 1976.