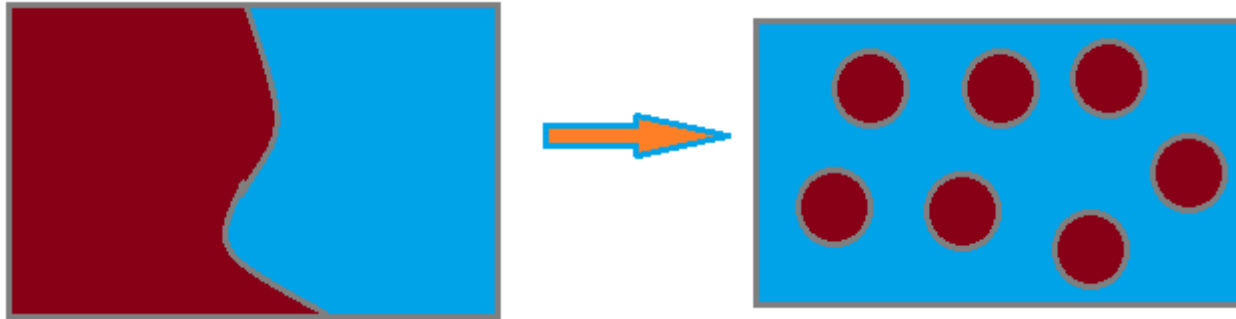


Лекция 11. ЛИОФИЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ

Коллоидные системы, обладающие термодинамической устойчивостью, называются *лиофильными*. Они образуются при самопроизвольном диспергировании макрофаз.

Рассмотрим теперь условия, при которых происходит самопроизвольное диспергирование (*критерий Ребиндера-Щукина*).

В равновесии система должна иметь минимальную свободную энергию Гельмгольца. Определим изменение свободной энергии при диспергировании одной жидкости в другой, т.е.



при формировании эмульсии.

Свободная энергия, связанная с образованием новой поверхности,

очевидно, равна $4\pi r_d^2 \sigma N_1$, где r_d

- радиус капель, σ - межфазное натяжение, N_1 - число капель. Свободная энергия смешения

определяется выражением

$$\mathcal{F}_{\text{mix}} = -T\Delta S = kT \left[N_1 \ln\left(\frac{N_1}{N_1 + N_2}\right) + N_2 \ln\left(\frac{N_2}{N_1 + N_2}\right) \right], \quad (1)$$

где N_2 - число молекул дисперсионной среды.

Поскольку для любых эмульсий справедливо неравенство $N_2 \gg N_1$, то полное изменение свободной энергии при диспергировании ($\ln(1+x) \approx x$, когда x –мало)

$$\Delta \mathcal{F} = 4\pi r_d^2 \sigma N_1 + k_B T [N_1 \ln\left(\frac{N_1}{N_1 + N_2}\right) + N_2 \ln\left(\frac{N_2}{N_1 + N_2}\right)] \approx \quad (2)$$

$$4\pi r_d^2 \sigma N_1 - k_B T \Theta_e N_1,$$

где параметр $\Theta_e = \ln \frac{N_2}{N_1} + 1 \approx 15 - 30$ - слабо изменяющаяся величина, которую

можно считать постоянной.

Самопроизвольное эмульгирование будет происходить, *если изменение свободной энергии будет отрицательным*. Оценим величину, до которой следует понизить межфазную энергию, чтобы происходило самопроизвольное эмульгирование:

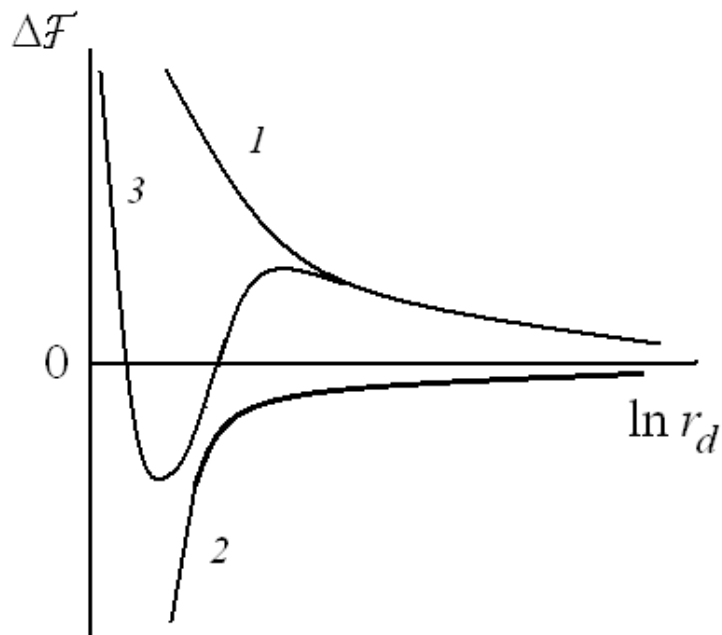
$$\sigma < \frac{k_B T}{4\pi r_d^2} \Theta_e = \sigma_c. \quad (3)$$

Если принять, что размер капель составляет величину порядка 10^{-6} см, а число капель $N_1 \approx r_d^{-3} V_s$, где V_s - объем системы порядка 1 см^3 , то после подстановки этих значений в (3) получаем, что межфазная энергия должна быть *меньше нескольких десятых мН/м*.

Рассмотрим изменение свободной энергии как функции размера капель. Из (2) имеем

$$\Delta\mathcal{F}(r_d) = \frac{4\pi\sigma V_s}{r_d} - \frac{kT\Theta_e V_s}{r_d^3}. \quad (4)$$

Три возможных варианта хода величины $\Delta\mathcal{F}(r_d)$ показаны на рисунке.



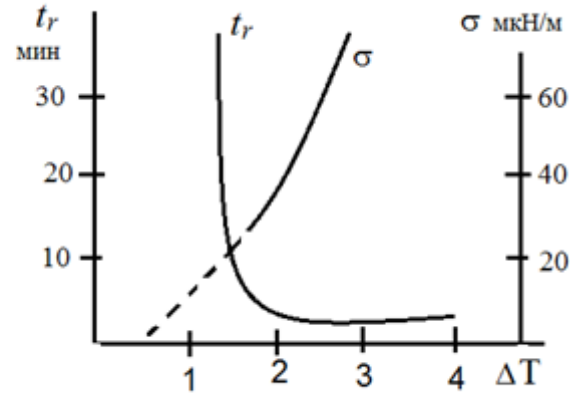
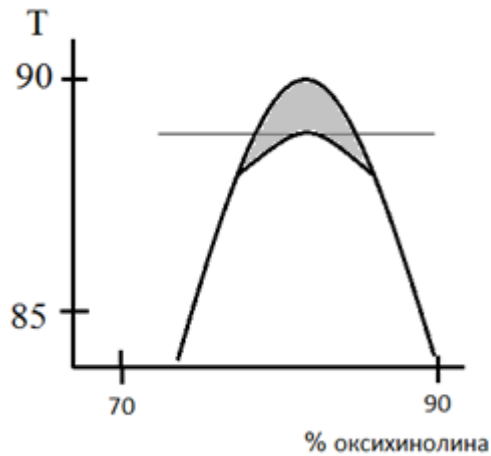
- 1 - эмульгирование в которой невозможно;
- 2 - эмульгирование идет до молекулярных размеров (смешивающиеся жидкости); (непонятно расположение кривой 2)
- 3 - образование устойчивой эмульсии.

Важно: Формула (4) не предсказывает наличие минимума и роста $\Delta\mathcal{F}(r_d)$ при малых размерах. Чтобы такой минимум появился и не происходило взаимного растворения жидкостей, необходим резкий рост межфазной энергии при достижении каплями малых размеров.

Важно: σ_c должен отвечать размер, превышающий на

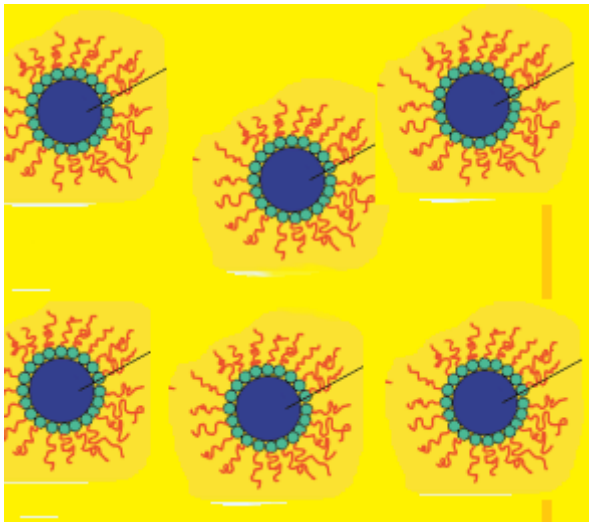
порядок размер молекул.

Критические эмульсии (с верхней критической точкой). Время жизни эмульсий растет по мере приближения к критической точке. Пример - система трикозан-оксихинолин.



Микроэмульсии

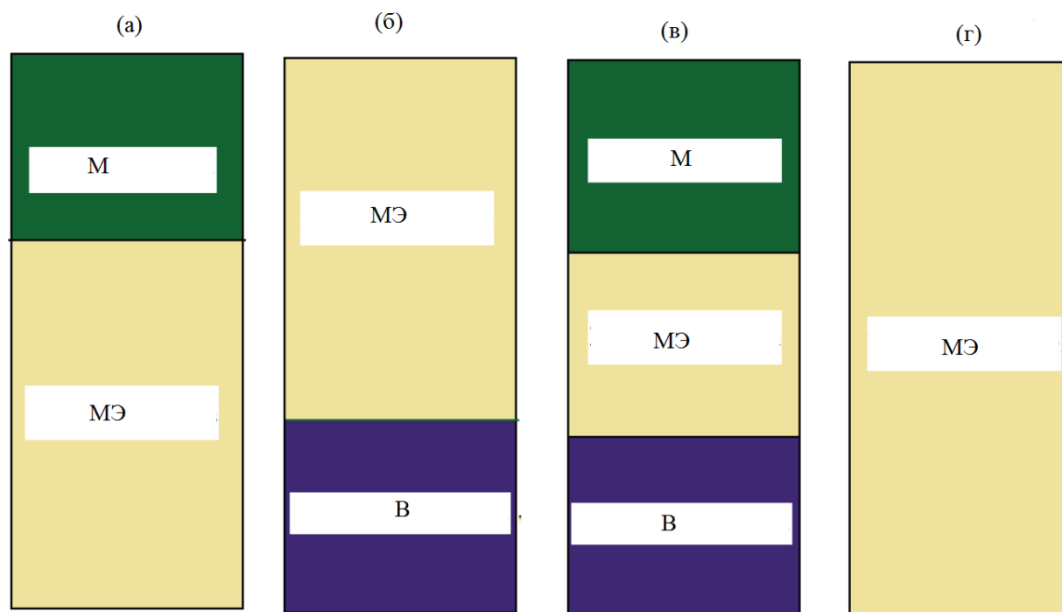
В процессе самопроизвольного эмульгирования в системе вода (или раствор соли)/масло/поверхностно-активное вещество (обычно двух типов) может сформироваться своеобразная фаза, называемая *микроэмульсией*, в которой капельки воды имеют размер несколько нанометров. Это могут быть как капли масла, диспергированные в водной фазе, так и капли воды, диспергированные в масле. При этом предполагается, что микрокапельки могут быть свободными, объединены в агрегаты конечного размера или формировать *непрерывную сетку*, насквозь пронизывающую фазу микроэмульсии.

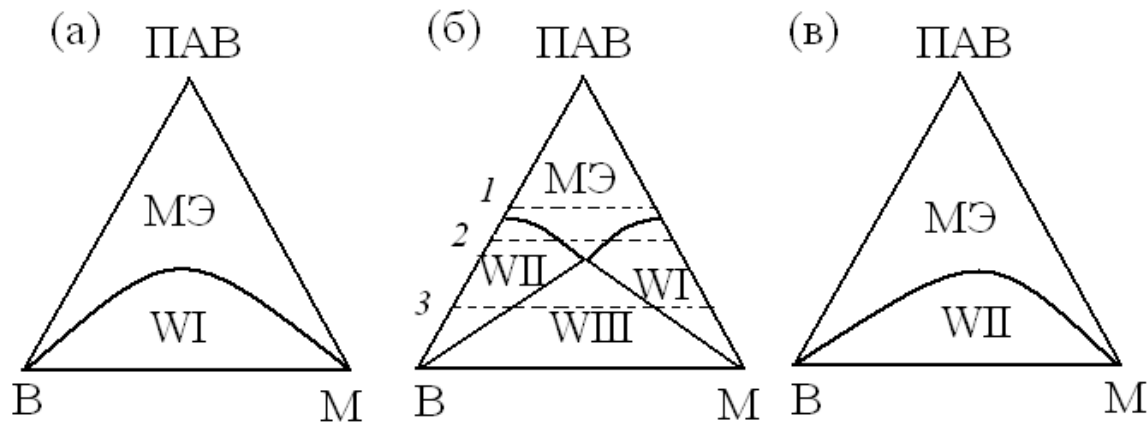




При определенных условиях микроэмульсионная фаза представляет собой так называемую *бинепрерывную фазу*, в которой фаза воды или масла распределены по тонким каналам неправильной геометрии, разделенным слоем поверхностно-активного вещества.

Классификация микроэмульсий была проведена **Винзором**, который выделил три основные состояния, изображенные на рисунке. Это – двухфазные системы, при которых микроэмульсия контактирует с органической (Винзор-I, WI) или водной (WII) фазами, и трехфазная система, в которой микроэмульсия контактирует как с органической, так и водной фазами (WIII). Возможно и состояние Винзор-IV.





Проследим изменение состояния системы при движении по горизонтальным линиям 1, 2 и 3 на модельной фазовой диаграмме. Когда концентрация поверхностно-активного вещества велика, то всю систему занимает микроэмульсионная фаза. При

движении слева направо по линии 1 микроэмульсия капле масла в воде переходит в микроэмульсию капле воды в масле. Такой переход детектируется по резкому изменению проводимости системы (предполагается, что водная фаза является проводящей, а масляная – нет). При этом на промежуточном этапе формируется бинепрерывная фаза, а резкое падение проводимости происходит после превращения бинепрерывной фазы в капельную.

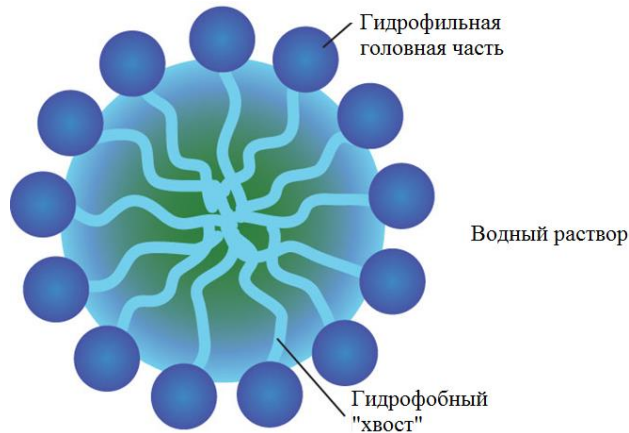
При движении по линии 2 сначала образуется система Винзор-II, которая переходит ростом содержания масла в однородную микроэмульсионную, представляющую дисперсию капле масла в водной среде. С ростом концентрации масла здесь также через образование бинепрерывной фазы идет переход к дисперсии капле воды в масле. Дальнейшее повышение содержания масла приводит к расслоению системы на микроэмульсионную и масляную фазы с формированием системы Винзор-I.

Наконец, при движении по линии 3 последовательно реализуются состояния, отвечающие системам Винзор-II – Винзор-III – Винзор-I.

Мицеллы

При повышении концентрации поверхностно-активного вещества (ПАВ) в водном растворе могут формироваться агрегаты их молекул (или их фрагментов - ионов), содержащие большое

(несколько десятков) молекул. Агрегаты имеют сферическую форму и называются *мицеллами* или *мицеллами Гартли-Ребиндера*. **Важно:** Способностью к мицеллообразованию обладают не все ПАВ, только те, что имеют оптимальное соотношение между гидрофобной и гидрофильной частями, что определяется гидрофильно-липофильным балансом. В склонности ПАВ к мицеллообразованию существенную роль играет способность полярных групп экранировать



углеводородное ядро от контакта с водой.

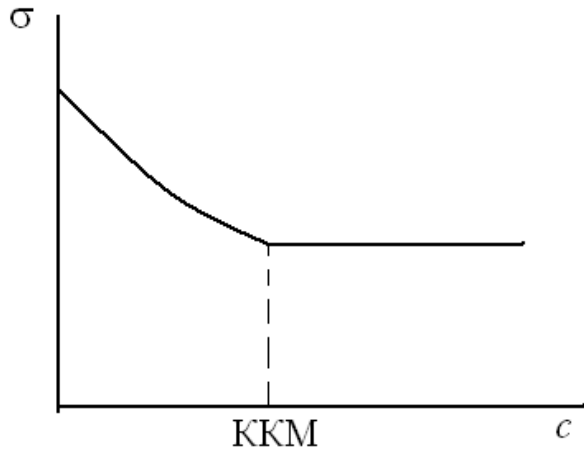
Важно: образование агрегатов молекул ПАВ идет по другим законам, чем образование агрегатов низкомолекулярных неорганических соединений в насыщенных и пересыщенных растворах.

1. Термодинамически выгодно существование мицелл с *определенным числом агрегации n* , тогда как для низкомолекулярных веществ агрегаты характеризуются широким разбросом значений числа молекул в них.

2. Образование мицелл наблюдается при достижении определенного значения концентрации ПАВ – *критической концентрации мицеллообразования – ККМ* (в случае низкомолекулярных неорганических соединений твердая фаза (агрегаты) образуется при достижении предела растворимости, для ПАВ – ККМ – предел растворимости).

4. При превышении ККМ размер мицелл не увеличивается, а сначала просто растет их концентрация в растворе, а затем изменяется их форма (для низкомолекулярных соединений рост концентрации вызывает рост среднего размера агрегатов)

Определение ККМ



Появление мицелл фиксируется по следующим физико-химическим явлениям:

1. Резкое усиление светорассеяния.
2. На изотерме поверхностного натяжения появляется излом
3. Излом появляется и на концентрационной зависимости эквивалентной проводимости раствора мицеллообразующего ПАВ. Эквивалентная проводимость

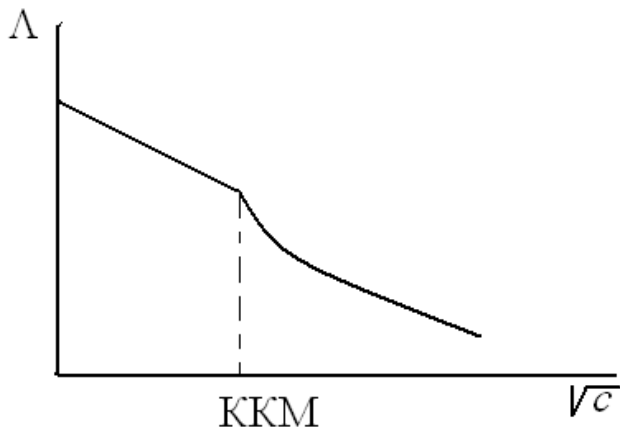
$$\Lambda \propto \frac{\lambda_e}{c} \text{ (рис. 6.4).}$$

Для обычных электролитов

выполняется закон **Кольрауша** (теория Онзагера)

$$\Lambda = \Lambda_0 - B\sqrt{c}.$$

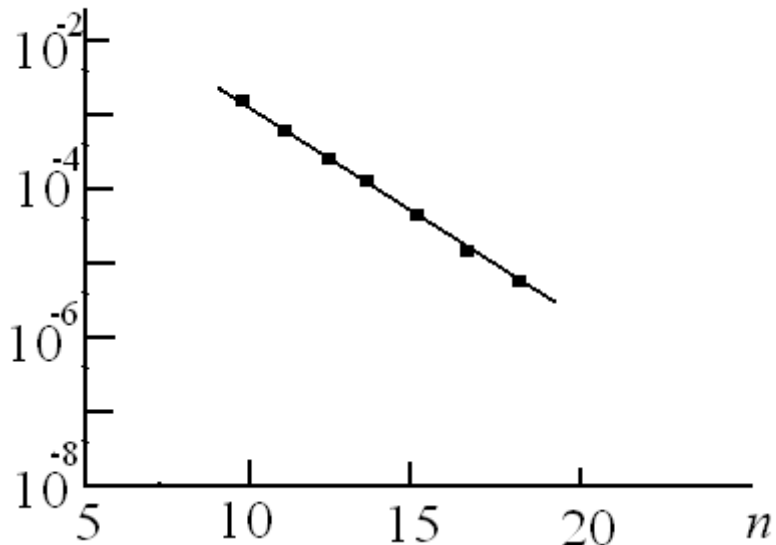
4. Возможно определение ККМ по концентрационной зависимости вязкости растворов.



5. ККМ можно определить путем измерения коэффициентов диффузии ПАВ.

6. ККМ находят по изменению спектров ЯМР и флуоресценции.

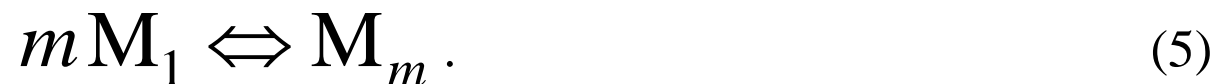
ККМ, мольные доли



Зависимость ККМ от строения молекул.
Зависимость $\lg \text{ККМ}$ от числа атомов углерода в алкильной цепи, как правило, носит линейный характер. На рисунке дана зависимость ККМ для алкилсульфатов натрия $\text{C}_n\text{OSO}_3\text{Na}$ – солей эфиров серной кислоты.

Термодинамика мицеллообразования

Рассмотрим равновесие между мицеллами, содержащими m молекул ПАВ (m – число агрегации), и мономерами в растворе. Имеется раствор с концентрацией мономеров ПАВ C_1 и концентрацией мицелл C_m . Общая концентрация ПАВ $C_0 = C_1 + mC_m$. Используем *квазихимический подход* и запишем условия равновесия между раствором и мицеллами

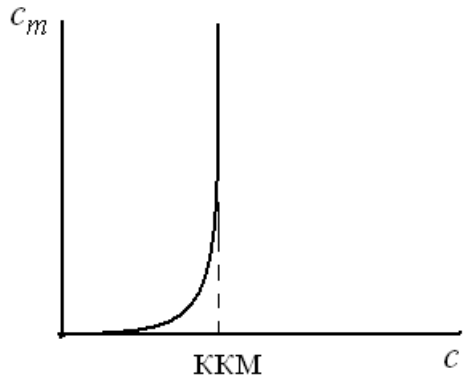


Закон действующих масс имеет вид

$$c_m = K_e c_1^m, \quad (6)$$

где K_e - константа равновесия процесса мицеллообразования. Введем нормировку на ККМ

$$\frac{c_m}{\text{ККМ}} = K_e^* \left(\frac{c_1}{\text{ККМ}} \right)^m. \quad (7)$$



Поскольку m - очень велико эта зависимость имеет резкий ход при переходе через ККМ (рисунок). Концентрация раствора при этом остается практически постоянной, а число мицелл увеличивается. Поскольку поверхностное натяжение определяется только молекулярными (молекулярно растворённым) ПАВ, то отсюда следует

постоянство σ при изменении концентрации ПАВ.

Далее, в соответствии с уравнением Гиббса $d\sigma = -\Gamma d\mu$, при постоянстве σ химический потенциал молекул ПАВ практически постоянен $d\mu \approx 0$. То есть до ККМ раствор ПАВ идеален, а мицеллярный раствор резко отличаться от идеального.

В соответствии с общими принципами термодинамики константа равновесия связана с изменением энергии Гиббса

$$\Delta \mathcal{G}_m = -kT \ln K_e \quad (8)$$

в расчете на одну мицеллу ПАВ в растворе. И

$$\Delta \mathcal{G}_m = -\frac{RT}{m} \ln K_e \quad (9)$$

в расчете на один моль ПАВ в мицеллах.

Введем c_m^* - экспериментально обнаружимую концентрацию мицелл в растворе, тогда

$$K_e = \frac{c_m^*}{\text{ККМ}^m}. \quad (10)$$

В результате имеем

$$\Delta \mathcal{G}_m = -\frac{RT}{m} \ln K_e = -\frac{RT}{m} [\ln c_m^* - m \ln \text{ККМ}]. \quad (11)$$

Поскольку первое слагаемое мало по сравнению со вторым

$$\Delta \mathcal{G}_m = RT \ln \text{ККМ}. \quad (12)$$

Используя термодинамические соотношения (лекция 2)

$$\mathcal{G} = \mathcal{H} - TS, d\mathcal{G} = -SdT + Vdp, \mathcal{H} = \mathcal{G} - T \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial T} \right)_p, \quad (13)$$

энтальпию мицеллообразования можно выразить так

$$\Delta \mathcal{H}_m = \left(\frac{\partial (\Delta \mathcal{G}_m / T)}{\partial (1/T)} \right)_p = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \text{KKM}}{\partial T} \right)_p. \quad (14)$$

таким образом, экспериментальное определение ККМ позволяет найти $\Delta \mathcal{G}_m$, а ее температурная зависимость - $\Delta \mathcal{H}_m$. Можно также найти энтропию ΔS_m .

Важно: Многочисленные эксперименты показывают, что изменение энтальпии $\Delta \mathcal{H}_n$ обычно мало и при этом $|\Delta \mathcal{H}| < T |\Delta S_m|$, так что процесс образования мицелл – энтропийный процесс ($\Delta \mathcal{H}_n$ может быть даже положительным).

Точка Крафта

Важно: Эксперимент показывает, что образование мицелл (в основном для ионных ПАВ) может происходить только при температуре выше некоторого значения T_K - точки Крафта.

Ниже точки Крафта мицеллы не образуются: там устанавливается равновесие между раствором и кристаллами ПАВ. Диаграмма изображена на

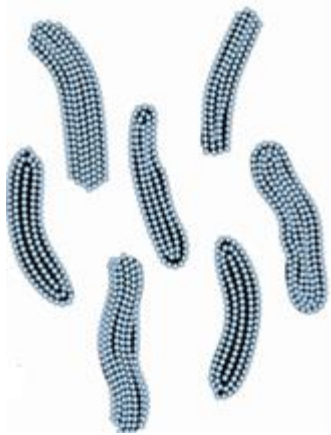


рисунок. Точка Крафта (T_K) сильно изменяется со строением ПАВ. Точка Крафта соответствует температуре, при которой начинается *резкое возрастание растворимости* ПАВ. Зависимость T_K от длины радикала (числа CH_2 -групп) может быть немонотонной.

Влияние концентрации ПАВ на строение мицелл

С ростом концентрации ПАВ размер мицелл сначала не изменяется. Но когда концентрация мицелл возрастает, они начинают взаимодействовать друг с другом, что вызывает перестройку их формы.

1. Они теряют сферичность и превращаются сначала в эллипсоиды, а затем в цилиндры (*червеобразные мицеллы*).

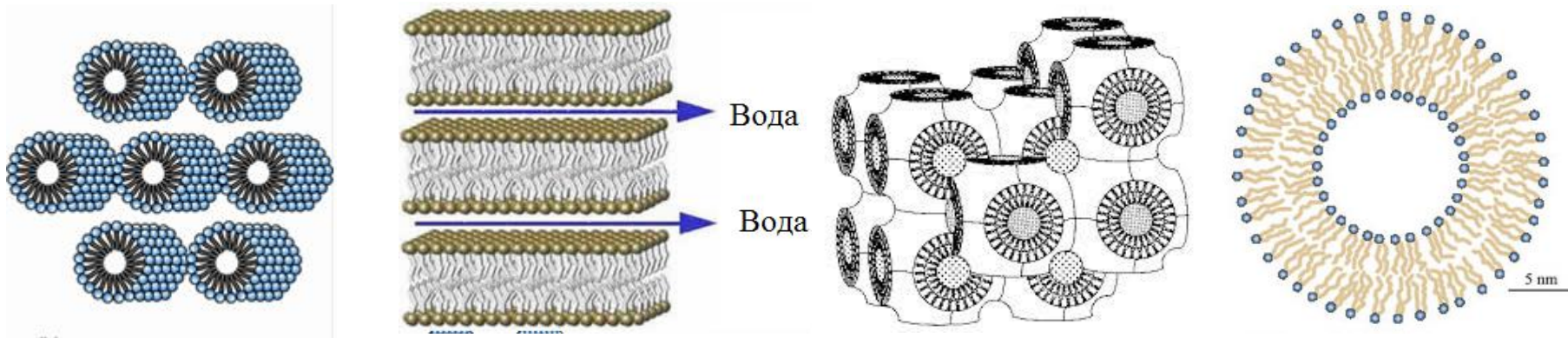


2. Цилиндры при увеличении их концентрации как правило формируют *гексагональную фазу (нематический жидкий кристалл)*.

3. Возможно формирование *ламеллярной фазы (смектический ЖК)*; при дальнейшем удалении дисперсионной среды образуется твёрдый кристалл – мыло.

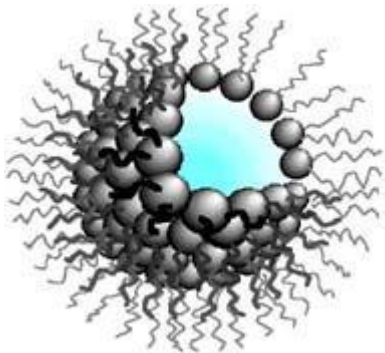
4. Мицеллы могут объединяться в кубическую фазу.

5. Возможно образование *везикул (везикулы образуют ПАВ, имеющие особое строение, ПАВ – димеры)*



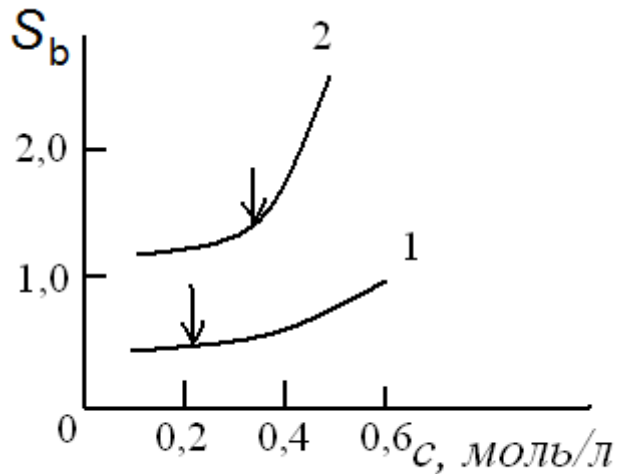
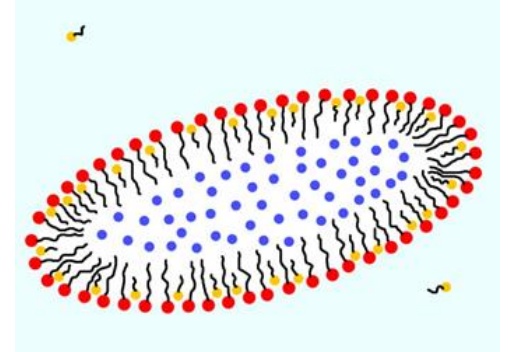
Мицеллообразование в неводных средах

Мицеллы могут образовываться и в растворах ПАВ в масляной фазе. Соответствующие мицеллы называются *обратными*. У них ядро состоит из полярных групп, углеводородные радикалы образуют оболочку. Соответствующие ПАВ обычно нерастворимы в воде. ГЛБ сдвинут в сторону олеофильности. В отличие от прямых мицелл образование обратных имеет *не энтропийную, а энергетическую природу*. Энергетический выигрыш обычно настолько высок, что агрегаты молекул ПАВ начинают образовываться уже при малых концентрациях ПАВ в растворе.



Солюбилизация

Солюбилизацией называют включение третьего компонента в состав мицелл. Этот процесс возможен в прямых и обратных мицеллах. При этом нерастворимые в воде органические соединения растворяются в прямых мицеллах и наоборот.



Относительная солюбилизация S_b – отношение числа молей солюбилизированного вещества к числу молей ПАВ, находящихся в мицеллярном состоянии

$$S_b = \frac{N_{sol}}{N_m} \quad (15)$$

На рисунке показана зависимость относительной солюбилизации от концентрации ПАВ (олеат натрия; 1- солюбилизация октана, 2 – циклогексана). Рост солюбилизации наблюдается при концентрациях, отвечающих образованию анизотметричных мицелл, которые при поглощении вещества принимают опять сферическую форму.

Температурная зависимость относительной солюбилизации определяется энтальпией солюбилизации $\Delta \mathcal{H}_{sol}$:

$$\frac{d \ln S_b}{dT} = \frac{\Delta \mathcal{H}_{sol}}{RT^2}. \quad (16)$$

Солюбилизация ряда веществ фиксируется *оптическими* методами, а также методами ЭПР и ЯМР.

Практические приложения мицеллярных систем и микроэмульсий

1. Мицеллярный катализ.
2. Синтез наночастиц.
3. Эмульсионная полимеризация.
4. Экстракция биологических веществ.
5. Нефтедобыча.