

ТЕРМОДИНАМИКА И СТРУКТУРА МИЦЕЛЛ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ В ОБЛАСТИ ТРЕТЬЕЙ КРИТИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ

© 2019 г. В. С. Кузнецов^a, В. П. Жердев^{b,*}, В. Г. Баделин^c, В. В. Жердева^d

^a Ивановский государственный университет, 153025, Иваново, Россия

^b Ивановский государственный политехнический университет, 153000, Иваново, Россия

^c Российская академия наук, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, 153045, Иваново, Россия

^d Российская медицинская академия последипломного образования, 125993, Москва, Россия

* e-mail: vpzherdev@mail.ru, k_fnt@ivgpi.com

Поступила в редакцию 14.11.2018 г.

После доработки 14.11.2018 г.

Принята к публикации 15.12.2018 г.

На основании полученных ранее методом прецизионной сканирующей калориметрии теплоемкостных свойств растворов децилсульфата натрия в области третьей критической концентрации мицеллообразования рассчитаны температурные зависимости термодинамических функций соответствующего мицеллярного перехода и составляющие его энергии Гиббса. Показано, что изучаемый межмицеллярный переход, трактуемый как трансформация формы мицелл от цилиндрической к пластинчатой (при увеличении концентрации), имеет равновесные моляльную концентрацию 0.33 и температуру 323 К. Обсуждены корреляции термодинамических функций перехода со структурными изменениями в мицеллах и основными мицеллярными параметрами.

Ключевые слова: полиморфный переход, третья критическая концентрация мицеллообразования, числа агрегации и структура цилиндрических и пластинчатых мицелл, составляющие энергии Гиббса перехода

DOI: 10.1134/S0044453719080156

Физические процессы, связанные с изменением структуры мицелл в растворах ионных ПАВ, являются хорошей имитацией некоторых малодоступных изменений в наносистемах, например, в биологии и медицине [1]. К таким процессам можно отнести и полиморфные межмицеллярные переходы. Ранее наши исследования термодинамики полиморфных мицеллярных переходов были проведены для разбавленных растворов анионного ПАВ – децилсульфата натрия (ДСН) в окрестности критических концентраций мицеллообразования: $ККМ_{1-2}$ ($m = 0.12$) и $ККМ_2$ ($m = 0.22$). Эти ККМ отвечают переходу при асимметризации сферических мицелл ($ККМ_{1-2}$) и переходу сфероидальных мицелл в цилиндрические ($ККМ_2$) в водных растворах ДСН [2, 3].

В работе [4] методом дифференциальной адиабатной сканирующей калориметрии изучены теплоемкостные свойства растворов ДСН более высоких концентраций $m = 0.28–0.42$ и температур 275–363 К. Определена точка Крафта $T_{кр} = 280$ К. Анализ характерных изменений указанных свойств, прежде всего парциальных мольных

теплоемкостей (ПМТ), позволил выявить области нового, не изученного ранее и следующего за $ККМ_2$ мицеллярного перехода в растворах ДСН, а именно при $m = 0.30–0.38$ и 293–343 К, а также его равновесные параметры: $ККМ_3$ ($m = 0.33$) и $T_0 = 323$ К. Согласно принятым моделям, обнаруженный переход трактуется как трансформация формы мицелл из цилиндрической в пластинчатую при увеличении концентрации раствора [5].

ДСН – мезогенное ПАВ. Согласно фазовой диаграмме “ДСН–вода”, нематическая гексагональная лиомезофаза образуется в широкой области температур (283–353 К), начиная с 40 мас. % ДСН. Существенно, что при более высоких концентрациях ДСН (≈ 67 мас. %) система переходит в ламеллярную фазу, которая, как известно, и образуется из мицеллярного раствора с агрегатами бислойных пластинчатых мицелл [6]. Этот факт служит весомым аргументом в пользу существования в более разбавленных растворах ДСН цилиндрических и пластинчатых мицелл и их перехода последовательно по концентрации.

В настоящей работе на основании вычисленных ПМТ ДСН в указанных растворах [4] определены температурные зависимости термодинамических функций полиморфного перехода, соответствующего ККМ₃, составляющие его энергии Гиббса, оценены основные мицеллярные параметры, обсуждены корреляции со структурными изменениями в мицеллах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальное определение теплоемкостных свойств растворов ДСН указанных концентраций и температур, а также соответствующие расчеты, в том числе и ПМТ, выполнены в работе [4]. Там же приведены сведения об используемых препаратах, их очистке, параметры калориметра SCAL-1, условия проведения эксперимента и калибровок, результаты тестирования калориметра.

Метод определения термодинамических функций различных превращений в растворах по теплоемкостным данным [7, 8] применялся и ранее к полиморфным превращениям в мицеллярных системах [2, 3]. Согласно этому методу, термодинамические функции межмицеллярного перехода вычисляются по уравнениям Кирхгофа, Клаузиуса и Гиббса–Гельмгольца, которые в интегральной форме имеют вид соответственно:

$$\Delta H(T) = \Delta H_0 + \int_{T_0}^T \overline{\Delta C_{p2}} dT, \quad (1)$$

$$\Delta S(T) = \Delta H_0/T_0 + \int_{T_0}^T (\overline{\Delta C_{p2}}/T) dT, \quad (2)$$

$$\Delta G(T) = \Delta H_0 - T(\Delta H_0/T_0) + \int_{T_0}^T \overline{\Delta C_{p2}} dT - T \int_{T_0}^T (\overline{\Delta C_{p2}}/T) dT, \quad (3)$$

где T_0 – равновесная температура перехода; ΔH_0 – энтальпия перехода при температуре T_0 ; $\Delta H(T)$, $\Delta S(T)$, $\Delta G(T)$ – парциальные мольные (ПМ) термодинамические функции при температуре T , $\overline{\Delta C_{p2}}$ – разность ПМТ молекул ПАВ в растворе, агрегированных в мицеллы пластинчатой и цилиндрической форм при одинаковых параметрах T , P и m .

Величина ΔH_0 вычисляется при сравнении сигналов откликов при сканировании по температуре в калибровочных и рабочих опытах [3, 8]:

$$\Delta H_0 = u_x \delta_k \Delta t \mu_2 / M, \quad (4)$$

где $\delta_k = (P_k/u_k)$ – чувствительность калориметра, P_k – калибровочная мощность тока; u_x и u_k – сиг-

налы откликов электрического напряжения в рабочих и калибровочных опытах; Δt – время калибровки; μ_2 – молярная масса вещества в растворе рабочей ячейки; M – масса этого вещества. Скорость сканирования $v = 0.5$ К/мин. В частности, калибровка при равновесной температуре перехода $T_0 = 323$ К проводилась калибровочной мощностью $P_k = 25 \times 10^3$ нВт при $\Delta t = 605.65$ с. Чувствительность составляла $\delta_k = 33.40279$ нВт/мВ. Параметры опыта с концентрацией ДСН $m = 0.33$ следующие: при 323 К плотность раствора $\rho = 1.00098$ г/см³ и $M = 0.02668$ г. Сигнал отклика $u_x = -10634.0$ мВ (сигнал записывается ниже базовой линии).

Таким образом, при равновесных условиях полиморфного перехода ($m = 0.33$ и 323 К)

$$\begin{aligned} \Delta H_0 &= -2099.01 \text{ Дж/моль}, \\ \Delta S_0 &= \Delta H_0/T_0 = -6.498 \text{ Дж/(моль К)}, \\ \Delta G_0 &= 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Ошибки в определении ΔH_0 являются фактически приборными погрешностями, как и при определении удельных теплоемкостей растворов

$C_p = C_p^0 + \delta_k u_x v / M$. Теплоемкость же, как известно, в сканирующей прецизионной калориметрии растворов определяется с высокой точностью (погрешность не более нескольких единиц в четвертом знаке после запятой). В данном случае использовалась специальная программа WScal, учитывающая вытесненные из раствора объемы растворителя. Погрешности значительно возрастают при вычислении величин $\Delta H(T)$ и определяются в основном погрешностями аппроксимации кажущейся мольной теплоемкости, необходимой для вычисления ПМТ [4]. В данной работе суммарные погрешности оцениваются в 3–5%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термодинамические функции перехода и числа агрегации мицелл

С термодинамической точки зрения, о процессах трансформации формы мицелл в растворе могут свидетельствовать экстремумы на изотермах и изоконцентрациях ПМТ ПАВ: $\partial \overline{\Delta C_{p2}} / \partial m)_{p,T} = 0$ и $(\partial \overline{\Delta C_{p2}} / \partial T)_{p,m} = 0$. При концентрациях, больших ККМ₁, а тем более ККМ₂, когда в межмицеллярном пространстве практически отсутствуют ПА-ионы, все изменения при трансформации формы связаны с изменением плотности и архитектуры упаковки ионов ПАВ в поверхностных слоях мицелл. В частности, при повышении концентрации ДСН m от 0.30 до 0.38 мицеллы цилиндрической формы могут перестраиваться в пластинчатые бислойные мицеллы с меньшей удельной поверхностью a и большим фактором упаковки q

$= V_c/(al_c)$, где V_c и l_c – объем и длина углеводородного радикала молекулы ДСН [5].

На рис. 1 представлена заимствованная из работы [4] зависимость ПМТ ДСН $\overline{Cp}_2(T)$ для раствора равновесной концентрации перехода ККМ₃ $m = 0.33$ во всей исследованной области температур. Ранее уже отмечалось, что минимуму при 280 К соответствует точка Крафта.

Если при $m = \text{const}$ процесс трансформации формы мицелл рассматривать в контексте повышения температуры, то следовало бы ожидать разуплотнение упаковки поверхностного слоя мицелл и соответственно переход “пластина–цилиндр”. Однако рис. 1 показывает, что ПМТ \overline{Cp}_2 после 293 К (начало перехода), где 100% ПА-ионов ДСН агрегированы в пластинчатые мицеллы, уменьшается. Следовательно, возникающие мицеллы с цилиндрической поверхностью упакованы более плотно. В конце перехода (343 К) все ПА-ионы ДСН агрегированы уже в цилиндрические мицеллы, а в равновесии ($T_0 = 323$ К) равные доли этих ионов агрегированы в мицеллы обеих форм. В растворе, кроме отрицательно заряженных мицелл, остается лишь небольшая доля свободных ионов Na^+ , равная $(1 - \beta) = (1 - N/n)$, где n – число агрегации ПА-ионов в мицелле, N – число противоионов, β – степень связывания противоионов.

Величины $\overline{\Delta Cp}_2(T)$ определяются по графику 1 ординатами между экспериментальной кривой $\overline{Cp}_2(T)$ и прямой (штриховая линия), проведенной из точки начала перехода (293 К) к точке конца перехода (343 К) [4, 5]. Эта экстраполяционная прямая $(\overline{Cp}_2)_0 = 6341.31 - 17.55T$ символизирует ту гипотетическую ПМТ, которой обладали бы молекулы ДСН, агрегированные в пластинчатые мицеллы, если бы не было процессов, связанных с переходом. При этом, конечно, имеется в виду аддитивность ПМТ.

Экстраполяционная прямая – “базовая линия” сканирования ПМТ, в данном случае имеет отрицательный тангенс наклона, в отличие от других исследованных ранее межмицеллярных переходов в растворах ДСН (ККМ₁₋₂ и ККМ₂) [2, 3]. Как уже отмечено, это означает, что в цилиндрических мицеллах ПМТ молекул ДСН меньше, чем в пластинчатых, на краях перехода в ~ 3 раза: $\overline{Cp}_2(343 \text{ К})/\overline{Cp}_2(293 \text{ К}) = 0.27$ (рис. 1). И это несмотря на то, что, согласно уравнению упаковки [9] “посадочная” площадь у цилиндрической мицеллы в 2 раза больше, чем у пластинчатой ($a_{\text{ц}} > a_{\text{пл}}$; $n_{\text{ц}} < n_{\text{пл}}$). По-видимому, в процессе перестройки формы мицелл архитектуру их поверхности определяют не только ПА-ионы, но и слой противоионов (слой Штерна). Для пластинчатых мицелл этот слой должен быть плотным и плос-

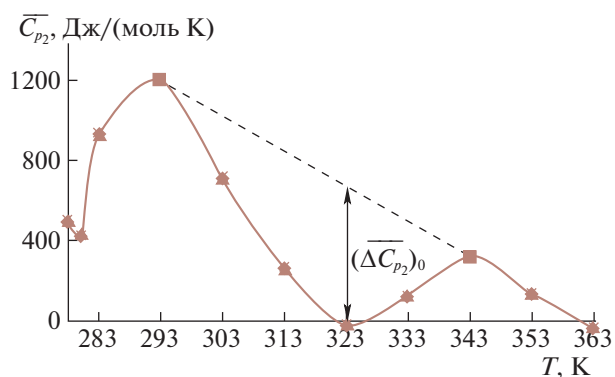


Рис. 1. Температурная зависимость парциальной мольной теплоемкости ДСН в растворе равновесной концентрации ККМ₃ = 0.33 моль/кг.

ким, а для искривленной цилиндрической поверхности – разреженным и “шероховатым”: ионы Na^+ могут частично внедряться в полости между головными сульфатными группами ПА-ионов, создавая при этом стерические препятствия для двигательной активности ионов. При этом происходят изменения расстояний между ионами, толщины ДЭС, числа молекул воды и, как следствие, перераспределение конкурирующих ролей гидрофобной и электростатической энергии.

На рис. 2 представлена температурная зависимость ПМТ перехода $\overline{\Delta Cp}_2(T)$ при ККМ₃ $m = 0.33$. Площадь под кривой представляет собой интегральный “тепловой эффект” процесса:

$$\int_{T_k}^{T_n} \overline{\Delta Cp}_2(T) dT = [\Delta H]_{T_k}^{T_n} = \Delta H(T_n) - \Delta H(T_k) \quad (6)$$

и равна – 20.090 кДж/моль. Здесь $T_n = 293$ К и $T_k = 343$ К – начальная и конечная температуры перехода. Площадь под кривой $\overline{Cp}_2(T)$ лежит ниже “базовой линии” ПМТ (рис. 1), $\overline{Cp}_2(343 \text{ К}) < \overline{Cp}_2(293 \text{ К})$, поэтому интегральная энтальпия процесса отрицательна.

Интегралы (1), (2) и (3) вычислялись без аппроксимации соответствующих подынтегральных функций на основе теоремы о среднем. Среднее значение подынтегральной функции находилось как среднее квадратичной функции на каждом интервале интегрирования. В [10] обосновано преимущество такого подхода.

Вычисленные таким образом термодинамические функции перехода $\Delta H(T)$, $\Delta S(T)$ и $\Delta G(T)$ представлены на рис. 3. Энтальпия и энтропия перехода ведут себя симбатно. С увеличением температуры уменьшается экзотермичность (энергия поглощается) и возрастает энтропия. В

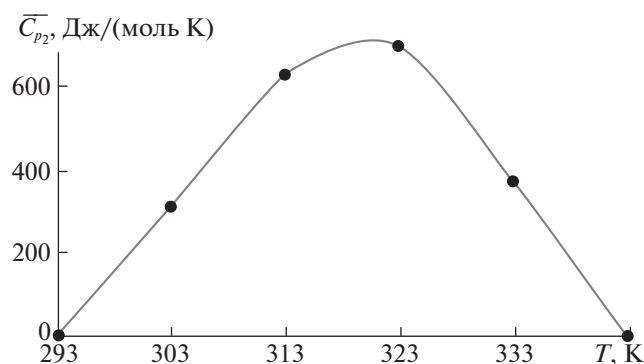


Рис. 2. Температурная зависимость парциальной мольной теплоемкости межмицеллярного перехода в растворе ДСН при $\text{ККМ}_3 = 0.33$ моль/кг.

первой части перехода (293–323 К) преобладает доля ПА-ионов ДСН, агрегированных в пластинчатые мицеллы, они же более стабильны термодинамически, в большей степени разрушаются цилиндрические мицеллы и конкуренцию за “отрицательность” ΔG выигрывает экзотермичность процесса ($\Delta H = -14.92$ кДж/моль; $T\Delta S = -13.9$ кДж/моль при 293 К). Во второй части процесса (323–343 К) – наоборот, немного больший вклад в ΔG дает энтропийный фактор, при этом величины ΔH и ΔS приобретают положительный знак ($T\Delta S = 5.26$ кДж/моль, $\Delta H = 5.10$ кДж/моль при 343 К). Из рис. 2 и 3 видно, что при равновесной температуре $T_0 = 323$ К $(\partial \bar{C}_{p_2} / \partial T)_{p,m} = (\partial^2 \Delta H(T) / \partial T^2)_{p,m} = 0$. В этой точке на изоконцентрате $\Delta H(T)$ существует перегиб (рис. 3); здесь же $\partial \Delta G(T) / \partial T)_{p,m} = 0$, а вот характерное для изолированных систем условие равновесия $\Delta S = 0$ не соблюдается, хотя энтропия и невелика: $\Delta S(323 \text{ К}) \approx -6.5$ Дж/(моль К). Интегральные термодинамические функции перехода при изменении температуры от 293 до 343 К (в обозначениях формулы (6)): $[\Delta H]_{T_k}^{T_n} = -20.094$ кДж/моль, $[T\Delta S]_{T_k}^{T_n} = -19.176$ кДж/моль, $[\Delta S]_{T_k}^{T_n} = -0.0322$ кДж/(моль К), $[\Delta G]_{T_k}^{T_n} = -0.918$ кДж/моль, т.е. в целом энергетический фактор превышает убыль энтропийного всего на 5%.

Ранее неоднократно показано, что в рамках квазихимического подхода процесс перестройки структуры и формы мицелл может моделироваться мономолекулярной обратимой реакцией [5, 11, 12]. При выборе соответствующего стандартного состояния и близкой к единице степени мицеллизации мицеллярного раствора концентрационная константа равновесия K_c определяется только концентрацией ПА-ионов в мицелле: $K_c = C_{ц} / C_{цл}$, $C_{ц} + C_{цл} = \text{ККМ}_3$.

Исходя из того, что работа по переносу ПА-ионов ПАВ из мицелл одной формы в другую (P ,

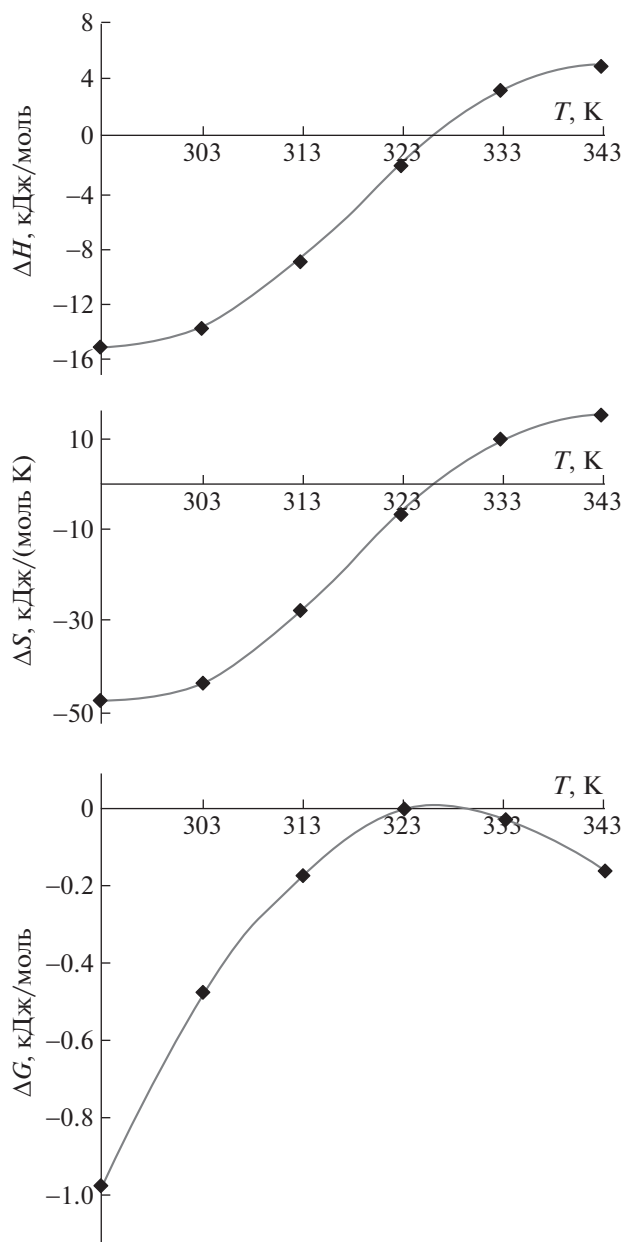


Рис. 3. Температурные зависимости термодинамических функций межмицеллярного перехода в растворе ДСН при $\text{ККМ}_3 = 0.33$ моль/кг.

$T = \text{const}$) определяется уравнением изотермы, число агрегации n ПА-ионов в мицелле можно связать с K_c и ΔG уравнением:

$$n = -\ln K_c / (\Delta G / RT). \quad (7)$$

Различная интенсивность процесса переноса ПА-ионов с увеличением температуры предполагает и различные значения n в формуле (7). На первом этапе, как уже отмечено, преимущественно происходит перенос ПА-ионов из цилиндрической мицеллы в пластинчатую (n_1), на втором этапе – наоборот (n_2). Тогда сумма этих чисел

даст число агрегации пластинчатой мицеллы $n_{пл}$, а разность — цилиндрической $n_{ц}$.

Константы равновесия $K_c(T)$ были вычислены в работе [4]. Поэтому при известном значении ΔG с помощью (7) можно определить средние значения функции состояния мицеллярной системы — чисел агрегации n . Анализ этих данных показывает, что линейность зависимости $\ln K_c((\Delta G/RT))$ выполняется с погрешностью не более 5%. Поэтому достаточно уверенно можно утверждать, что $n_1 = 10$, а $n_2 = 73$. Тогда $n_{пл} = 83$ и $n_{ц} = 63$.

Изменение структуры мицелл и степень связывания противоионов

В следующих рассуждениях используется известная капельная модель прямой ионной мицеллы и уравнения упаковки [9, 11, 12]. Параметры линейной углеводородной цепи молекулы ДСН хорошо известны [13]. Длина и объем цепи: $l_c = 14.15 \text{ \AA}$, $V_c = 296.40 \text{ \AA}^3$; площадь поперечного сечения радикала и его диаметр: $a_c = (V_c/l_c) = 20.95 \text{ \AA}^2$, $d_c = 5.16 \text{ \AA}$.

Важнейшей характеристикой способа упаковки головных частей ПА-ионов в мицелле является удельная (“посадочная”) площадь $a = S/n$ (S — площадь поверхности ядра мицеллы). Согласно уравнению упаковки [9], для пластинчатой мицеллы $a_{пл}/a_c = 1$, для цилиндрической — $a_{ц}/a_c = 2$. Объем ядра мицелл: $V_{пл} = n_{пл}V_c$, $V_{ц} = n_{ц}V_c$, $(V_{пл}/V_{ц}) = (n_{пл}/n_{ц}) = 1.32$. Величина боковой поверхности ядер мицелл зависит от отношения “посадочной” площади a и площади поперечного сечения головной части ПА-иона a_r . При $a_r \leq a$ значение $S = na$, при $a_r > a$ — $S = na_r$. В отсутствие данных размер головной части ПА-иона молекулы ДСН принят равным размеру сульфат-иона в растворе с радиусом $r_r = 2.3 \text{ \AA}$ [14], при этом $a_r = 16.62 \text{ \AA}^2 < a_c$. Тогда площади обеих пластин мицеллы $S_{пл} = n_{пл}a_c$, $S_{ц} = 2n_{ц}a_c$ и $S_{пл}/S_{ц} = n_{пл}/2n_{ц} = 0.66$. Очевидно, что $V_{пл}/V_{ц} = 2S_{пл}/S_{ц}$.

Диаметр пластинчатой мицеллы $d_{пл} = \sqrt{2n_{пл}a_c/\pi} = 33.27 \text{ \AA}$. Максимальная толщина ядра пластинчатой мицеллы равна максимальному диаметру поперечного сечения цилиндрической мицеллы: $h_{пл \max} = d_{ц \max} = 2l_c$. Длина цилиндрической мицеллы $l_{ц} = V_{ц}/\pi l_c^2 = n_{ц}a_c/\pi l_c = 29.69 \text{ \AA}$, что близко к значению диаметра пластинчатой. Заметим, что l_c — это максимальный радиус основания цилиндра; если этот радиус равен $0.9l_c$, то $l_{ц} = d_{пл}$, что и должно быть согласно принятой концепции сравнения двух форм мицелл.

Кроме чисел агрегации n и удельной площади a параметром состояния мицеллярной системы является степень связывания противоионов β ,

которая зависит от концентрации, температуры и диэлектрической проницаемости в поверхностной и диффузной частях ДЭС [15]. Однако, можно оценить максимальное значение β для пластинчатых мицелл, считая, что гидратированные противоионы Na^+ упакованы на плоскости плотным слоем. Диаметр гидратированного иона Na^+ принимается равным $d_{пр} = 5.5 \text{ \AA}$ [11], площадь его центрального сечения $a_{пр} = 23.76 \text{ \AA}^2$. Число противоионов $N_{пл} = S_{пл}/a_{пр} = n_{пл}a_c/a_{пр} = 73$. Степень связывания противоионов $\beta_{пл} = a_{пл}/a_{пр} = a_c/a_{пр} = N_{пл}/n_{пл} = 0.88$. Минимальную толщину ДЭС на поверхности одной пластины можно представить как сумму гидратированных радиусов противоиона и головной части ПА-иона: $\delta_{пл} = r_{пр} + r_r = 5.05 \text{ \AA}$.

Важно отметить, что ПА-головные части на поверхности ядра пластинчатой мицеллы расположены равномерно, но все же неплотно. Если $d_r = 2r_r = 4.6 \text{ \AA}$, а $d_c = 5.16 \text{ \AA}$, то среднее расстояние между ПА-“головами” составляет $(d_c - d_r) = 0.56 \text{ \AA}$. Конечно, в такую полость не могут проникнуть противоионы или молекулы воды, но сульфатные “головы” оказываются ничем не заблокированными для приобретения дополнительных степеней свободы движения. Искривленная же поверхность ядра цилиндрической мицеллы имеет такую свободную площадь $a_{ц} \approx 2a_c$ между сульфатными группами, что противоионы могут частично затягиваться в эти лакуны “свободной” площади, в основном, силами гидрофобного взаимодействия. И здесь для оценки $\beta_{ц}$ можно использовать такой подход. Пусть $C_{пр}$ — объемная концентрация противоионов в межмицеллярном пространстве раствора, а C — брутто-концентрация. При равновесной концентрации ККМ₃ $m = 0.33 = 11.4 \text{ ККМ}_1$ степень мицеллизации $\alpha \rightarrow 1$ и $C_{пр} = (1 - \beta)C$. Очевидно, что условием отсутствия связывания пары ион–мицелла в растворе I–I-электролита ПАВ является неравенство [11]:

$$(1 - \beta)ne^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_r k T) \leq 1 \quad \text{и, в пределе} \quad (8)$$

$$(1 - \beta) \approx 4\pi\epsilon_0\epsilon_r k T / ne^2,$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная, ϵ — статическая диэлектрическая проницаемость в растворе, $\bar{r} = (C_{пр} + C_m)^{-1/3}$ — среднее расстояние между ионами, включая и мицеллы; $C_m = C/n$ — объемная концентрация мицелл. При ККМ₃ = const значение \bar{r} практически не изменяется, а если $T_{пл} = 293 \text{ К}$, а $T_{ц} = 343 \text{ К}$, то следует учитывать зависимость $\epsilon(T)$. Формула (8), конечно, не расчетная, но вот отношение

$$\frac{1 - \beta_{пл}}{1 - \beta_{ц}} \approx \frac{T_{пл}\epsilon_{пл}n_{ц}}{T_{ц}\epsilon_{ц}n_{пл}} \quad (9)$$

должно привести к верным оценкам.

Для водных растворов используется известное эмпирическое уравнение [16]:

$$\epsilon(t) = 78.803[1 - 4.54 \times 10^{-3}(t - 25) + 9.0 \times 10^{-6}(t - 25)^2], \quad (10)$$

которое дает $\epsilon_{\text{пл}}(293 \text{ K}) = 80.08$, $\epsilon_{\text{ц}}(343 \text{ K}) = 62.31$. Считая $(1 - \beta_{\text{пл}}) = 0.12$, получим $(1 - \beta_{\text{ц}}) = 0.15$ и $\beta_{\text{ц}} = 0.85$; $N_{\text{ц}} = \beta_{\text{ц}} n_{\text{ц}} \approx 54$.

Оценим плотность упаковки ионов в ДЭС на поверхности цилиндрической мицеллы. Средние параметры структуры таковы: расстояния между “головами” $(2d_{\text{с}} - d_{\text{г}}) > d_{\text{пр}}$ всего на 0.2 \AA ; “свободная” площадь ядра, приходящаяся на каждый противоион (площадь полости), $(2a_{\text{с}} - a_{\text{г}})n_{\text{ц}}/N = (2a_{\text{с}} - a_{\text{г}})/\beta_{\text{ц}} > a_{\text{пр}}$ на 6 \AA^2 ; объем полости $(2a_{\text{с}} - a_{\text{г}})d_{\text{г}}/\beta_{\text{ц}} > V_{\text{пр}}$ на 50 \AA^3 , но $d_{\text{пр}} > d_{\text{г}}$, поэтому гидратированный противоион Na^+ лишь частично втягивается в полость вычисленных размеров площади, объема и высоты $d_{\text{г}}$. Несложные расчеты показывают, что поверхностный слой цилиндрической мицеллы будет наиболее плотно упакован полярными “головами”, противоионами и молекулами воды, если каждая полость окажется заполненной четырьмя молекулами воды и на 0.89 от объема гидратированного иона Na^+ . Тогда сегменты сферы иона Na^+ высотой $\sim 1.1 \text{ \AA}$ окажутся над слоем головных частей ПА-ионов, а к толщине ДЭС добавится, как минимум, диаметр молекулы воды: $\delta_{\text{ц}} = r_{\text{пр}} - r_{\text{г}} + d_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \text{ \AA}$.

Составляющие энергии Гиббса межмицеллярного перехода

Сравнение электростатической энергии ДЭС на поверхности мицелл двух форм можно провести (при значениях β , близких к единице), используя модели плоского и цилиндрического конденсаторов. Сравнить необходимо адекватные модели: использовать только один ДЭС плоской бислойной мицеллы, диаметр которой равен длине цилиндрической $d_{\text{пл}} \approx l_{\text{ц}}$. Величины $\beta_{\text{пл}}$ и $\beta_{\text{ц}}$ все-таки не равны 1, поэтому для определения энергии конденсатора необходимо складывать полусуммы энергий взаимодействия, создаваемых зарядами каждой пластины (в расчетах энергии конденсатора вместо квадрата заряда следует использовать произведение $q_1 q_2 = n^2 e^2 \beta$) [17]. Хорошо известно выражение для энергии ионов в плоском конденсаторе [17], которое применительно к пластинчатой мицелле приобретает вид:

$$W_{\text{пл}} \approx e^2 (n_{\text{пл}}/2)^2 \beta_{\text{пл}} \delta_{\text{пл}} / 2\epsilon_0 \epsilon'_{\text{пл}} S_{\text{пл}} = -e^2 n_{\text{пл}}^2 \beta_{\text{пл}} \delta_{\text{пл}} / 2\epsilon_0 \epsilon'_{\text{пл}} S_{\text{пл}} = e^2 n_{\text{пл}}^2 \beta_{\text{пл}} \delta_{\text{пл}} / 2\epsilon_0 \epsilon'_{\text{пл}} \pi l_{\text{ц}}^2. \quad (11)$$

Емкость и энергия цилиндрического конденсатора с учетом указанных выше интенций равны

$$C_{\text{ц}} = 2\pi\epsilon_0 \epsilon'_{\text{ц}} l_{\text{ц}} / \ln(l_1/l_2), \quad (12)$$

$$W_{\text{ц}} = e^2 n_{\text{ц}}^2 \beta_{\text{ц}} \ln(l_1/l_2) / 4\pi\epsilon_0 \epsilon'_{\text{ц}} l_{\text{ц}}.$$

В формулах (11) и (12) $\epsilon'_{\text{пл}}$ и $\epsilon'_{\text{ц}}$ — диэлектрические константы в соответствующих ДЭС. Известно, что в первом (плотном) слое гидратной оболочки иона, где достигается диэлектрическое насыщение, величина $\epsilon' \approx 2$ и практически не зависит от концентрации и температуры [18]; $l_1 = l_{\text{с}} + r_{\text{г}}$, $l_2 = l_1 + \delta_{\text{ц}}$ — радиусы внутреннего l_1 и внешнего l_2 цилиндров конденсатора. Формула:

$$W_{\text{пл}}/W_{\text{ц}} = 2n_{\text{пл}}^2 \beta_{\text{пл}} \delta_{\text{пл}} / (n_{\text{ц}}^2 \beta_{\text{ц}} l_{\text{ц}} \ln(l_1/l_2)) \quad (13)$$

дает отношение потенциалов в ДЭС соответствующих мицелл, оно оказывается равным 3.02 . Если это отношение пересчитать на моль ДСН в той и другой мицеллах, то окажется, что оно равно 1.74 . При $\epsilon'_{\text{пл}} \approx \epsilon'_{\text{ц}} \approx 2$ формулы (11) и (12) в пересчете на моль ДСН и в приведенном виде дают $W'_{\text{пл}} = 6.86 \text{ кДж/моль} = 2.56 RT_0$ и $W'_{\text{ц}} = 3.94 \text{ кДж/моль} = 1.47 RT_0$. Таким образом, в результате межмицеллярного перехода электростатическая составляющая энергии Гиббса уменьшается в 1.74 раза и на величину $\Delta W' = W'_{\text{ц}} - W'_{\text{пл}} = -2.92 \text{ кДж/моль} = -1.09 RT_0$.

Существенный вклад в формировании ДЭС на поверхности ионных мицелл вносят специфические адсорбционные силы взаимодействия противоионов с ядром мицеллы. В работе [15] получено выражение для приведенного к больцмановскому фактору адсорбционного потенциала $\Phi_{\text{ад}}$, связанного с электростатическим потенциалом $\Phi_{\text{эл}}$ ДЭС: $\Phi_{\text{ад}} = -\Phi_{\text{эл}} - \ln(\beta/V_0 C_{\text{пр}}(1 - \beta))$, где V_0 — мольный объем растворителя, $C_{\text{пр}}$ — молярная концентрация противоионов в растворе. На основании этой формулы нетрудно получить выражение для изменения потенциальной энергии адсорбции ΔA в процессе межмицеллярного перехода “пластина—цилиндр”:

$$\Delta A/RT_0 = -\Delta W'/RT_0 + \ln(\beta_{\text{пл}}(1 - \beta_{\text{ц}})/\beta_{\text{ц}}(1 - \beta_{\text{пл}})). \quad (14)$$

Вычисления дают: $\Delta A/RT_0 = -0.82 \text{ кДж/моль}$, где $\Delta A = -2.21 \text{ кДж/моль}$.

Если отнести изменения в потенциальной энергии, связанные с изменением числа молекул воды в ДЭС, к гидрофобным взаимодействиям, то в равновесии перехода $\Delta G_0(323 \text{ K}) = 0 = \Delta W' + \Delta A + \Delta E$, где ΔE — изменение гидрофобной составляющей энергии Гиббса перехода. Отсюда $\Delta E/RT_0 = 1.91$, $\Delta E = 5.13 \text{ кДж/моль}$. Отношение изменений гидрофобной, электростатической и адсорбционной частей энергии Гиббса перехода

составляет $\Delta E : \Delta W' : \Delta A = 50\% : 28.3\% : 21.7\%$, причем электростатическая и адсорбционная составляющие энергии Гиббса убывают, а гидрофобная – возрастает, если полиморфный переход рассматривать в контексте повышения температуры.

Таким образом, определены термодинамические функции, составляющие энергии Гиббса, мицеллярные параметры и структурные изменения в мицеллах в процессе межмицеллярного полиморфного перехода, соответствующего $\text{ККМ}_3 = m = 0.33$ в водных растворах ДСН. Рассматриваемый при повышении температуры (293–343 К) с равновесным значением $T_0 = 323$ К этот переход “пластина–цилиндр” характеризуется более плотной упаковкой поверхности цилиндрических мицелл за счет внедрения противоионов, уменьшением β и n , усилением гидрофобного связывания и уменьшением электростатической и адсорбционной энергии в ДЭС. Эти результаты основаны на экспериментальных термодинамических исследованиях, в частности, прецизионной сканирующей калориметрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 15-29-01068 офи_м).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lang S.* // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2002. № 7. P. 12.
2. *Кузнецов В.С., Усольцева Н.В., Быкова В.В. и др.* // Коллоидн. журн. 2005. Т. 67. № 5. С. 641.
3. *Кузнецов В.С., Усольцева Н.В., Жердев В.П., Быкова В.В.* // Там же. 2010. Т. 72. № 2. С. 211.
4. *Кузнецов В.С., Баделин В.Г., Тюнина Е.А., Жердев В.П.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 81. № 4 (в печати).
5. *Сердюк А.И., Кучер Р.В.* Мицеллярные переходы в растворах поверхностно-активных веществ. Киев: Наукова думка, 1987. 206 с.
6. *Усольцева Н.В.* Лиотропные жидкие кристаллы: химическая и надмолекулярная структура. Иваново: Иван. гос. ун.-т., 1994. 220 с.
7. *Privalov P.L.* // FEBS Lett. 1974. V. 40. Suppl. P. 140.
8. *Senin A.A., Potekhin S.A., Tiktopulo E.J., Filimonov V.V.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2000. V. 62. P. 153.
9. *Israelachvili Y.N., Mitchell D.Y., Ninham B.W.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1976. V. 72. № 9. P. 1525.
10. *Зельдович Я.Б., Мышкис А.Д.* Элементы прикладной математики. М.: Наука, 1967. 648 с.
11. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992. 279 с.
12. *Холмберг К.* Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: БИНОМ, 2007. 532 с.
13. *Русанов А.И., Гринин А.П., Куни Ф.М., Шекин А.К.* // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 4. С. 651.
14. *Israelachvili Y.N.* Intermolecular and Surface Forces. 2nd L.: Acad. Press Limited, 1992.
15. *Усъяров О.Г.* // Коллоидн. журн. 2007. Т. 69. № 1. С. 102.
16. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982. 320 с.
17. *Тамм И.Е.* Основы теории электричества. М.: Наука, 1976. 616 с.
18. *Кузнецов В.С., Усольцева Н.В., Жердев В.П.* // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 6. С. 1.