

К ТЕРМОДИНАМИКЕ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ

© 2021 г. А. И. Русанов*

Менделеевский центр, Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: rusanov32@list.ru

Поступила в редакцию 27.06.2020 г.

После доработки 05.07.2020 г.

Принята к публикации 06.07.2020 г.

Сформулирована термодинамическая теория солюбилизации с введением понятия стандартного сродства солюбилизации. Его важной составляющей является капиллярное давление Лапласа в фазовой трактовке углеводородного ядра прямой мицеллы. В этом плане дана и интерпретация коэффициента распределения солюбилизата в терминах как мольной доли в формализме химической термодинамики, так и концентрации в формализме статистической механики. В отличие от распространенного подхода с использованием фиктивной мицеллярной “псевдофазы”, данная интерпретация основывается на реальной физической картине распределения солюбилизата между мицеллами и окружающим раствором. Также представлено строгое решение задачи о влиянии солюбилизации на величину критической концентрации мицеллообразования (ККМ). В основе рассмотрения лежат закон действия масс и новые методы определения ККМ через константу закона, число агрегации и концентрацию солюбилизата. Проанализированы случаи солюбилизации из насыщенного (при исследовании растворимости) и ненасыщенного (произвольной концентрации) раствора. Однако в любых вариантах получен один и тот же результат: солюбилизация приводит к понижению ККМ.

DOI: 10.31857/S0023291220060117

ВВЕДЕНИЕ

Явление солюбилизации – один из важнейших аспектов прикладной коллоидной химии, и именно по этой причине число исследований и публикаций на эту тему очень велико. Одни только книги и обзоры образуют солидный список (ссылки до 1990 г. приведены в [1–3], среди обзоров 21 века отметим [4]). Что касается научного объяснения солюбилизации, то оно связано, в первую очередь, с термодинамическим обоснованием всей теории мицеллообразования (см., например, [1–3]). В современных обзорах [4] пишут, что для этого используются две модели: псевдофазная (модель разделения фаз) и модель действия масс. Первая берет начало от работы [5] и состоит в том, что совокупность мицелл моделируется некоторой макроскопической “псевдофазой”. Иными словами, мицеллообразование трактуется как фазовый переход первого рода (в действительности, если уж встать на позицию фазового толкования, то к описанию мицеллообразования лучше подходит фазовый переход второго рода). Вторая “модель” (здесь нельзя обойтись без кавычек) исходит из условия равновесия Гиббса для химических реакций, которое, как было строго показано [1–3], применимо и к про-

цессам агрегации. В частности, для мицеллообразования

$$\mu_M = \sum_i n_i \mu_{i1}, \quad (1)$$

где μ – химический потенциал и n – число агрегации; индексы относятся: M – к мицелле и i – к ее компонентам; дополнительный индекс 1 указывает, что речь идет о мономерной форме вещества. Чтобы перейти от такой же формулы Гиббса для химических реакций к формуле (1), нужно еще показать, что понятие химического потенциала применимо не только к молекулам или ионам, но и к их агрегатам и дисперсным частицам вообще. Строгое обоснование этому в рамках статистической механики было дано в работе [6]. Из (1) непосредственно следует закон действия масс, и все это, в отличие от “псевдофазы”, никакая не модель, а последовательная термодинамическая теория, основанная на реальной физической картине.

Уже давно преимущество подхода, связанного с законом действия масс, стало широко признанным [7], и к настоящему времени он хорошо развит [8–10]. Казалось бы, “псевдофазу” “проехали” и можно уже забыть. Но, если судить по работам о солюбилизации, то как бы не так! Когда-то

считалось, что выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ) химический потенциал ПАВ становится постоянным (в действительности он слабо возрастает и не может не возрастать согласно термодинамическим условиям устойчивости). Если бы это было действительно так, то ситуация напоминала бы фазовый переход первого рода. Замена кривой со слабым наклоном на горизонтальную прямую – всего лишь приближение, вносящее определенную погрешность. И если модель “псевдофазы” сводится к такой погрешности, то почему бы такую модель не попробовать в подходящих расчетах? Но если с “псевдофазой” начинают обращаться как с реальной фазой и применяют к ней химическую термодинамику, то возникают вопросы, а главное, глубокое сомнение в правомочности подобных действий.

При рассмотрении равновесия мицелл с материнским раствором как равновесия объемных фаз α (псевдофаза) и β (дисперсионная среда мицеллярного раствора) вводится коэффициент распределения K солюбилизиата между объемными фазами

$$K_x = \frac{x^\alpha}{x^\beta} \quad (2)$$

и используется соотношение термодинамики растворов

$$\Delta G_s = -RT \ln K_x. \quad (3)$$

Здесь K_x – величина K в терминах мольной доли солюбилизиата x , ΔG_s – стандартная энергия Гиббса солюбилизации (в данном случае – перехода из фазы β в фазу α) и RT имеет обычный смысл. При рассмотрении солюбилизации формулы (2) и (3) превратились в дежурные соотношения, которые, по крайней мере, уже полвека переходят из одной статьи в другую [4, 11–14]. Спускаясь по ссылкам, приходим к работе [15], которую, видимо, и следует считать первоисточником формул (2) и (3). Единственное отличие состоит в том, что вместо ΔG_s там пишется ΔF_0 , т.е. вместо энергии Гиббса используется свободная энергия.

Публикация [15] интересна еще и тем, что в ней делается попытка термодинамически вывести соотношение, описывающее влияние солюбилизации на ККМ. Вывод начинается следующим образом. Сначала записывается выражение для химического потенциала мономера ПАВ (имеется в виду додецилсульфат натрия) в растворе

$$\mu_s = \mu_s^0 + 2kT \ln c_s, \quad (4)$$

где c_s – концентрация, k – постоянная Больцмана, T – температура (замена RT на kT указывает, что химический потенциал берется в расчете не на моль, а на одну молекулу) и ноликом отмечена стандартная часть химического потенциала. За-

тем приводится аналогичное выражение для химического потенциала ПАВ в мицелле

$$\mu_m = \mu_m^0 + kT \ln x_s f_s + e\phi_0, \quad (5)$$

где x_s и f_s – мольная доля и коэффициент активности ПАВ в мицелле, e – электрический заряд и ϕ_0 – электрический потенциал мицеллы. Следующий и главный шаг вывода состоит в том, что выражения (4) и (5) приравниваются друг другу. Но давайте посмотрим на них внимательно. Наличие двойки в (4) указывает, что выражение относится к нейтральной молекуле 1–1-электролита. Присутствие же заряда в выражении (5) свидетельствует, что оно относится к иону. Химические потенциалы даже родственных молекул и ионов не равны, в том числе и при равновесии, и приравнивать их бессмысленно. Это нонсенс, и дальнейшие выкладки авторов работы [15] можно не смотреть.

В данном сообщении мы покажем, как данную задачу можно решить строго. Одновременно обсудим и другие затронутые выше проблемы с позиций современной термодинамики мицеллообразования, основанной на законе действия масс. Так случилось, что в ряде недавних публикаций [16–18] нам пришлось исправлять застарелые термодинамические неточности, и данное сообщение как бы продолжает эту линию в отношении термодинамики солюбилизации. На вопрос, имеют ли смысл такие поздние корректировки, ответ уже дан: лучше поздно, чем никогда.

Термодинамические основы теории солюбилизации были сформулированы в [1–3] без рассмотрения коэффициента распределения, и мы начнем с того, что заполним этот пробел.

КОЭФФИЦИЕНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Очевидно, коэффициент распределения вещества между двумя фазами может быть записан с использованием любого способа выражения количественного содержания вещества в каждой из фаз. Из них наиболее известны мольная доля и концентрация (количество вещества в единице объема), и каждая из этих величин отвечает вкусу многочисленных приверженцев [4] и образует свой формализм построения теории. Чтобы не разочаровывать кого-то, мы обсудим коэффициент распределения с использованием обоих формализмов.

Формализм мольной доли

В соотношении (2) стоит мольная доля, и происходит она, несомненно, из химической термодинамики. Ее создатель Гиббс, хоть и ратовал за максимальную простоту в научных подходах, не перешел от масс компонентов системы к каким-

то относительным единицам. Но, уже начиная с Ван-дер-Ваальса [19] и в дальнейшем своем мощном развитии [20], термодинамика многофазных систем опиралась на мольную долю как на один из основных параметров состояния (наряду с температурой T и давлением p). Мотивировка очень проста: число мольных долей на единицу меньше числа компонентов, и термодинамические соотношения для многокомпонентных систем упрощаются при использовании мольных долей.

Для химического потенциала компонента i макроскопической фазы термодинамика растворов дает выражение

$$d\mu_i = -s_i dT + v_i dp + \sum_{k=1}^{m-1} \frac{\partial \mu_i}{\partial x_k} dx_k, \quad (6)$$

где s_i – парциальная молекулярная (условимся рассчитывать химический потенциал на молекулу) энтропия и v_i – парциальный молекулярный объем компонента i , m – число компонентов. Если помимо растворителя в фазе присутствует только один компонент i , а раствор идеальный или бесконечно разбавленный, то в изотермических условиях выражение (6) принимает вид

$$d\mu_i = v_i dp + kT d \ln x_i. \quad (7)$$

При заданной температуре химический потенциал дополнительно определяется двумя параметрами состояния: давлением и мольной долей. Их заданием (p_s и x_{i_s}) можно определить некоторый стандартный химический потенциал μ_{i_s} , от которого можно вести отсчет реального химического потенциала

$$\mu_i = \mu_{i_s} + \int_{p_s}^p v_i dp + kT \ln \frac{x_i}{x_{i_s}}. \quad (8)$$

Для газов интеграл вычисляется с помощью уравнения состояния, а для жидкостей вдали от критической точки можно ввести приближение несжимаемости и считать величину v_i постоянной (тогда это уже не парциальный, а просто молекулярный объем). В соответствии с этим для жидкого раствора выражение (8) обретает форму

$$\mu_i = \mu_{i_s} + v_i(p - p_s) + kT \ln \frac{x_i}{x_{i_s}}. \quad (9)$$

Каждая фаза имеет свое уравнение состояния, а потому, если мы зададим одни и те же параметры T_s , p_s и x_{i_s} для фаз α и β , то стандартные химические потенциалы μ_{i_s} для них будут разными:

$$\mu_i^\alpha = \mu_{i_s}^\alpha + v_i(p^\alpha - p_s) + kT \ln \frac{x_i^\alpha}{x_{i_s}}, \quad (10)$$

$$\mu_i^\beta = \mu_{i_s}^\beta + v_i(p^\beta - p_s) + kT \ln \frac{x_i^\beta}{x_{i_s}}. \quad (11)$$

Представим теперь, что компонент i равновесно распределяется между соприкасающимися фазами α и β с коэффициентом распределения (2).

При равновесии химические потенциалы μ_i^α и μ_i^β одинаковы. Приравнивая правые части равенств (10) и (11), находим

$$kT \ln K_x = -(\mu_{i_s}^\alpha - \mu_{i_s}^\beta) - v_i(p^\alpha - p^\beta), \quad (12)$$

где $K_x \equiv x_i^\alpha / x_i^\beta$. Если обе фазы макроскопические, то кривизной их межфазной поверхности можно пренебречь и считать, что давления p^α и p^β одинаковы. Тогда последний член в (12) исчезает, а само это выражение переходит в формулу

$$kT \ln K_x^\infty = \mu_{i_s}^\beta - \mu_{i_s}^\alpha \equiv A_s, \quad (13)$$

где A_s – стандартное сродство распределения (т.е. стандартное сродство перехода одной молекулы компонента i из фазы β в фазу α), а индекс ∞ при K_x показывает, что коэффициент распределения относится к макроскопическим фазам. В качестве стандартного здесь удобно взять реальное давление в системе, общее для обеих фаз.

Взятое с противоположным знаком, стандартное сродство представляет собой стандартное изменение энергии Гиббса для того же процесса

$$G = \sum_k \mu_k N_k, \quad (14)$$

где N_k – число молекул компонента k во всей двухфазной системе. Тогда формулу (13) можно записать как

$$kT \ln K_x^\infty = -\Delta G_s, \quad (15)$$

что соответствует (3).

Если же межфазная поверхность искривлена (условимся располагать фазу α с внутренней стороны поверхности), то давления в них различны, и мы возвращаемся к формуле (12). Теперь разность давлений в (12) есть не что иное, как капиллярное давление Лапласа Δp :

$$\Delta p = p^\alpha - p^\beta = \frac{2\gamma}{R}, \quad (16)$$

где γ – поверхностное натяжение и $1/R$ – средняя кривизна поверхности (R – радиус кривизны). Применимость формулы (16) к малым каплям или пузырькам хорошо известна. Но приложима ли она к мицеллам, и вообще возможно ли трактовать внутренность мицеллы как фазу (здесь речь идет не о “псевдофазе” всей совокупности мицелл, а о реальной фазе внутри одной мицеллы)? Ответ: да, возможно при условии, что мицелла в целом неподвижна (неподвижен ее центр масс или закреплены ее границы [1–3]). Действительно, пока все мицеллы в движении, любой точечный наблюдатель зафиксирует одинаковые

средние (во времени) свойства в любом месте системы. Это значит, что система гомогенна (однофазна). Если же одну из мицелл остановить, система тут же становится гетерогенной: из мицеллы возникает фаза α , а в качестве фазы β выступает весь остальной мицеллярный раствор. Образ покоящейся мицеллы чрезвычайно важен в теории мицеллообразования [1–3]. Не будь его, не было бы объяснения полиморфизма мицелл (чтобы увидеть форму мицеллы, нужно ее остановить). Ниже мы еще столкнемся с этим образом, а пока отметим, что рассматриваемые нами крупные мицеллы с солюбилизатором еще ближе к каплям и формуле (16), чем обычные мицеллы. К мицеллам с солюбилизатором еще лучше приложимо понятие поверхностного натяжения, хотя оно уже определялось и для обычных мицелл [1–3]. Особенно благоприятен для фазового подхода случай, когда солюбилизатор локализуется в ядре мицеллы. Распределение солюбилизатора между мицеллами и окружающим раствором можно охарактеризовать тем же коэффициентом распределения (2). Но это будет распределение между фазами с разными давлениями.

Докажем теперь, что правая часть формулы (12) представляет собой стандартное средство солюбилизации. Как мы условились, величины μ_{is}^α и μ_{is}^β относятся к одному и тому же стандартному давлению, и в случае макроскопических фаз мы выбрали в качестве него реальное давление в системе. Теперь, для начала, положим $p_s = p^\beta$, так что $\mu_{is}^\alpha = \mu_{is}^\alpha(p^\beta)$ и $\mu_{is}^\beta = \mu_{is}^\beta(p^\beta)$, а затем перенормируем (в соответствии с (7)) величину μ_{is}^α на стандартное давление p^α :

$$\mu_{is}^\alpha(p^\alpha) = \mu_{is}^\alpha(p^\beta) + v_i(p^\alpha - p^\beta). \quad (17)$$

С учетом (17) формулу (12) можно переписать теперь как

$$kT \ln K_x = \mu_{is}^\beta(p^\beta) - \mu_{is}^\alpha(p^\alpha) \equiv A_s, \quad (18)$$

где стоящая в правой части разность стандартных химических потенциалов и есть стандартное средство солюбилизации. Действительно, любое перемещение вещества происходит под действием разности его химического потенциала, а более сложный процесс (например, мицеллообразование) – под действием некоторой комбинации химических потенциалов, которое и называется средством. Если вместо химических потенциалов стоят их стандартные значения, то и средство называется стандартным. Из формулы (12) видно, что при солюбилизации в ядре мицеллы важной составной частью стандартного средства солюбилизации является капиллярное давление Лапласа Δp . Оно, в свою очередь (см. (16)), связано

с поверхностным натяжением мицеллы, которое также является ее важной характеристикой.

Читатель вправе спросить: если соотношение (2) применимо и к мицеллам, то как насчет формулы (3)? Здесь дело обстоит сложнее. Когда мы используем в формулах термодинамические потенциалы, всегда подразумевается какая-то оценка работы. Энергия Гиббса – всегда термодинамическая функция, но термодинамическим потенциалом является только при постоянстве давления. В нашем же случае в процессе солюбилизации молекулы вещества переходят из области с давлением p^β в область с давлением p^α . Применение энергии Гиббса для оценки работы такого процесса может оспариваться. С другой стороны, если вернуться к образу “псевдофазы”, использование формулы (3) означает, что давление в “псевдофазе” считается тем же, что и в фазе раствора. Это лишний раз показывает, насколько образ “псевдофазы” далек от реальности.

Формализм концентрации

В обзоре [4] отмечается, что использование мольной доли вместо концентрации рационально, ибо не требует знания молярного объема. Но мы только что показали, что и в формализме мольной доли, как это видно из формулы (12), как раз требуется знание молекулярного объема v_i . Из высших же соображений можно сказать, что всегда более рационален тот формализм, который помогает глубже понять физическую сущность предмета. Если формализм мольной доли характерен для аппарата химической термодинамики, то формализм концентрации (в виде числа молекул в единице объема) является естественным для статистической механики, которая как раз и объясняет всю химическую термодинамику. Для ее основной величины – химического потенциала (в расчете на одну молекулу) компонента i в многокомпонентной жидкой среде статистическая механика дает выражение

$$\mu_i = \mu_i^0 + w_i + kT \ln(c_i f_i \Lambda_i^3), \quad (19)$$

где μ_i^0 – химический потенциал молекулы с покоящимся (индекс 0) центром масс в вакууме, w_i – работа переноса молекулы из фиксированного положения в вакууме в фиксированное положение в чистом растворителе, c_i – концентрация, f_i – коэффициент активности и Λ_i – средняя длина волны де-Бройля отдельной молекулы (зависит только от температуры) [21]. Коэффициент активности и работа переноса тесно связаны друг с другом. Работу w_i можно записать в виде

$$w_i \equiv kT \ln \gamma_i \quad (20)$$

и тем самым определить так называемый “нулевой” коэффициент активности γ_i , ответственный за взаимодействие растворенного вещества с растворителем. Обычный же (“льюисовский”) коэффициент активности f_i отвечает за взаимодействие растворенных частиц друг с другом, а величина $kT \ln f_i$ представляет собой работу переноса одной молекулы из чистого растворителя в раствор. Произведением $\gamma_i f_i$ мы могли бы определить единый коэффициент активности, но это вряд ли целесообразно, так как γ_i и f_i ведут себя по-разному: γ_i не зависит, а f_i , наоборот, сильно зависит от концентрации раствора. При малых концентрациях $f_i \approx 1$, и коэффициент активности f_i можно исключить из выражения (19). Поскольку мицеллообразование типично происходит при малых концентрациях, мы будем прибегать к этому приближению довольно часто.

Первые два члена в правой части (19) можно трактовать как парциальную энергию Гиббса для находящейся в чистом растворителе молекулы с покоящимся центром масс g_i^0 и записать

$$\mu_i = g_i^0 + kT \ln(c_i f_i \Lambda_i^3). \quad (21)$$

Аналогичное выражение для химического потенциала мицеллы имеет вид [1–3]

$$\mu_M = G_M^0 + kT \ln(c_M f_M \Lambda_M^3), \quad (22)$$

где индекс M показывает принадлежность величины к мицелле. В частности, G_M^0 есть энергия Гиббса мицеллы с покоящимся центром, и именно эта величина содержит всю термодинамику отдельно взятой мицеллы в фазовой трактовке.

Заметим, что формулы (21) и (22) легко можно выразить и через стандартный химический потенциал. Для формулы (21) он задается выбором некоторой стандартной концентрации c_{is} , которой соответствует коэффициент активности f_{is} :

$$\mu_{is} \equiv g_i^0 + kT \ln(c_{is} f_{is} \Lambda_i^3). \quad (23)$$

Подстановка (23) в (21) дает

$$\mu_i = \mu_{is} + kT \ln(c_i f_i / c_{is} f_{is}). \quad (24)$$

Запись (24) упрощается заданием стандартной концентрации. Если, например, концентрация выражается числом молекул в литре, а стандартная концентрация выбирается как одна молекула в литре (при этом, очевидно, $f_{is} = 1$), то выражение (24) принимает форму

$$\mu_i = \mu_{is} + kT \ln(c_i f_i), \quad (25)$$

надо полагать, хорошо известную читателю. Аналогично, формула (22) записывается как

$$\mu_M = \mu_{Ms} + kT \ln(c_M f_M). \quad (26)$$

В терминах концентрации коэффициент распределения компонента i между фазами α и β имеет вид

$$K_c = \frac{c_i^\alpha}{c_i^\beta}. \quad (27)$$

Возвращаясь теперь к формуле (19) и применяя ее к фазе α в приближении малых концентраций ($f_i \approx 1$), получаем

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^0 + w_i^\alpha + kT \ln(c_i^\alpha \Lambda_i^3). \quad (28)$$

Аналогично для прилегающей фазы β имеем

$$\mu_i^\beta = \mu_i^0 + w_i^\beta + kT \ln(c_i^\beta \Lambda_i^3). \quad (29)$$

При равновесии химические потенциалы μ_i^α и μ_i^β должны быть равны друг другу. Приравнивая правые части выражений (28) и (29) и используя (27), находим

$$kT \ln K_c = w_i^\beta - w_i^\alpha = -w_i^{\beta\alpha}, \quad (30)$$

где $w_i^{\beta\alpha}$ — работа переноса молекулы компонента i из фазы β в фазу α (порядок индексов указывает направление переноса). Действительно, разность $w_i^\beta - w_i^\alpha$ очевидно есть работа переноса молекулы из фазы α в фазу β , а работа переноса в противоположном направлении отличается только знаком.

Применительно к молекуле ПАВ, формула (30) послужила основой теории гидрофильно-липофильного баланса ПАВ [1–3, формула (2.6)]. Применительно же к молекуле солюбилизата величину $w_i^{\beta\alpha}$ можно назвать работой солюбилизации, и формула (30) становится аналогом формулы (12). Первая из них максимально проста для понимания, но работа в ней не раскрыта термодинамически как в формуле (12). Теперь-то мы знаем, что работа солюбилизации $w_i^{\beta\alpha}$ включает в себя и работу преодоления капиллярного давления Лапласа. Для прямой мицеллы с углеводородным ядром и солюбилизата в виде чистого углеводорода работа преодоления капиллярного давления Лапласа становится единственной составляющей работы солюбилизации. Тогда после нахождения коэффициента распределения K_c формула (30) позволяет рассчитать капиллярное давление Лапласа и поверхностное натяжение мицеллы с солюбилизатом. Подробное описание такого расчета дано в [1–3]. Там же показано, что в процессе солюбилизации возрастает число агрегации мицеллы, и приведен соответствующий расчет. Однако влияние солюбилизации на ККМ рассмотрено не было, и мы переходим к обсуждению этого вопроса.

ВЛИЯНИЕ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ НА ККМ

В решении этой задачи будем опираться не только на закон действия масс, но и на определение ККМ через его константу и другие сопутствующие постоянные. Идея такого определения [22, 23] была усовершенствована и развита в разных направлениях [24–29]. В общем виде ее можно сформулировать следующим образом.

Для простейшей мицеллярной системы, состоящей из ПАВ (компонент 1), солюбилизата (компонент 2) и растворителя, при малых концентрациях закон действия масс записывается в виде

$$c_M = Kc_{11}^n c_{21}^z, \tag{31}$$

где K – константа закона действия масс, c_{i1} – концентрация мономеров компонента i , n – число агрегации ПАВ и z – число молекул солюбилизата в мицелле (отношение z/n называется солюбилизационной емкостью мицеллы и непосредственно определяется из эксперимента). Строго говоря, солюбилизат является таким же компонентом мицеллы, как ПАВ, и к нему применимо понятие числа агрегации. Особенно, если солюбилизат встраивается в искривленный монослой как второе ПАВ, так что по существу речь идет о смешанной мицелле. Если же солюбилизат локализуется в ядре мицеллы, то его число агрегации имеет особый смысл и свое обозначение z [24, 29]. Термодинамика требует, чтобы число агрегации ПАВ возрастало с концентрацией, но на практике это возрастание очень слабое, особенно для сферических мицелл. Фактически на протяжении одного-двух порядков концентрации выше ККМ число агрегации n почти не изменяется и может считаться постоянным (в теории это называется квазихимическим приближением, поскольку число агрегации рассматривается наподобие стехиометрического коэффициента химической реакции [1–3]).

Важной характеристикой мицеллярной системы является также степень мицеллизации ПАВ α_1 (доля ПАВ в мицеллярном состоянии):

$$\alpha_1 \equiv \frac{nc_M}{c_1}, \quad 1 - \alpha_1 = \frac{c_{11}}{c_1}, \tag{32}$$

где c_1 – брутто-концентрация ПАВ в системе. В терминах этой величины формулу (31) можно переписать в виде

$$\frac{\alpha_1}{(1 - \alpha_1)^n} = nKc_1^{n-1} c_{21}^z. \tag{33}$$

Формирование мицеллы происходит путем последовательно присоединения молекул. При

числе агрегации n таких актов присоединения будет всего $n - 1$, и, таким образом, “химическая реакция” (1) разбивается на $n - 1$ стадий, каждая из которых характеризуется своей константой K_i . Так как константа закона действия масс обладает свойством мультипликативности, можем написать

$$K = \prod_{i=1}^{n-1} K_i = \bar{K}^{n-1}, \tag{34}$$

где \bar{K} – среднее геометрическое величин K_i . Подстановка (34) в (33) дает

$$\frac{\alpha_1}{(1 - \alpha_1)^n} = n(\bar{K}c_1)^{n-1} c_{21}^z. \tag{35}$$

Поскольку концентрация меняется от нуля, то произведение $\bar{K}c_1$ будет сначала меньше единицы, а величина $(\bar{K}c_1)^{n-1}$ ничтожна, если n – довольно большое число. Но при переходе $\bar{K}c_1$ через единицу величина $(\bar{K}c_1)^{n-1}$ резко возрастает, что и означает мицеллообразование. Тогда ККМ (обозначаем ее как c_{1m}) можно определить из условия $\bar{K}c_m = 1$ или

$$c_{1m} = \frac{1}{\bar{K}} = \left(\frac{1}{K}\right)^{\frac{1}{n-1}}. \tag{36}$$

В квазихимическом приближении в правой части (35) есть еще одна константа – число агрегации n . С учетом этого (35) можно записать в виде

$$\frac{\alpha_1}{(1 - \alpha_1)^n} = \left(\frac{1}{n^{n-1} \bar{K}c_1}\right)^{n-1} c_{21}^z. \tag{37}$$

Константа \bar{K} заменяется теперь произведением $\frac{1}{n^{n-1} \bar{K}}$, при котором, повторяя все приведенные выше рассуждения для \bar{K} , приходим к новому определению ККМ:

$$c_{1m} = \left(\frac{1}{nK}\right)^{\frac{1}{n-1}}. \tag{38}$$

При увеличении n величина $n^{1/(n-1)}$ стремится к единице ($n^{1/(n-1)} \approx 1.08$ уже при $n = 50$). Поэтому для достаточно больших чисел агрегации определения (36) и (38) практически совпадают. Однако при сравнительно небольших числах агрегации и, в частности, для обратных мицелл определение (38) предпочтительно [28]. Наконец, если и концентрация c_{21} близка к постоянству в правой части (35), то и она может участвовать в определении ККМ. Это обстоятельство использовалось в работах [24,

29] при анализе влияния воды на ККМ обратных мицелл, и ниже мы воспользуемся таким же приемом. Рассмотрим два основных случая солюбилизации: из насыщенного и ненасыщенного мицеллярного раствора.

*Солюбилизация из насыщенного раствора
(растворимость)*

Этот случай можно назвать классическим, ибо исторически солюбилизация интерпретировалась именно как способ повышения растворимости малорастворимого в данной среде вещества путем образования в ней мицелл. Растворимостью называется концентрация насыщенного раствора. Мы можем представить, что рассматриваемый мицеллярный раствор находится в равновесии с фазой (твердой или жидкой) чистого солюбилизата и, следовательно, является насыщенным в отношении солюбилизата. Если мы добавляем ПАВ к такому раствору, начиная с концентрации ниже ККМ, и проходим ККМ, то во всем этом процессе химический потенциал солюбилизата остается постоянным. Известно, что в мицеллярной системе химический потенциал вещества задается концентрацией мономеров. Применяя это к солюбилизату, заключаем, что, если его концентрация мала (а иначе к чему солюбилизация), то постоянство химического потенциала солюбилизата (см. формулу (19) при $f = 1$) означает и постоянство его мономерной концентрации c_{21} . Именно эта величина стоит в правой части (35), и теперь она играет роль константы. Тогда, проводя рассуждения, однотипные с выводом формул (36) и (38), приходим к еще одному определению ККМ в виде

$$c_{1m} = \left(\frac{1}{nKc_2^z} \right)^{\frac{1}{n-1}} = \left(\frac{1}{nK} \right)^{\frac{1}{n-1}} \frac{1}{c_{21}^{\frac{z}{n-1}}}. \quad (39)$$

В отсутствие солюбилизата ($z = 0$) второй сомножитель в правой части (39) исчезает. Сам же он меньше единицы независимо от соотношения z и n (типично $z \ll n$). Мы можем теперь сказать, что ККМ всегда понижается при солюбилизации из насыщенного раствора. Поскольку $z/(n-1) \approx z/n$, можно также отметить, что указанный эффект тем значительнее, чем больше солюбилизационная емкость мицеллы.

Солюбилизация из ненасыщенного раствора

Если контакт мицеллярного раствора с фазой чистого солюбилизата отсутствует и величина концентрации солюбилизата является случайной, солюбилизация все равно происходит. При этом, очевидно, в процессе прибавления ПАВ

к раствору общее число молекул N_2 солюбилизата в системе остается постоянным. Ввиду малости всех концентраций и преобладания массы растворителя, объем раствора V при прибавлении ПАВ практически не изменяется, а тогда можно принять, что и брутто-концентрация солюбилизата $c_2 \equiv N_2/V$ постоянна. Именно это условие и будет основным в нашем выводе.

Для начала запишем баланс массы солюбилизата:

$$c_2 = c_{21} + zc_M. \quad (40)$$

Сравнивая (33) и (40), приходим к выражению

$$\frac{\alpha_1}{(1 - \alpha_1)^n} = nKc_1^{n-1}(c_2 - zc_M)^z. \quad (41)$$

Теперь, по аналогии со степенью мицеллизации ПАВ α_1 (см. (32)), введем степень мицеллизации солюбилизата α_2 как

$$\alpha_2 \equiv \frac{zc_M}{c_2}, \quad 1 - \alpha_2 = \frac{c_{21}}{c_2} \quad (42)$$

и преобразуем (41) к виду

$$\frac{\alpha_1}{(1 - \alpha_1)^n} = \left[(nKc_2^z)^{\frac{1}{n-1}} (1 - \alpha_2)^{n-1} c_1 \right]^{n-1}. \quad (43)$$

Из трех сомножителей в квадратных скобках выражения (43) первый является константой, а второй уменьшается при увеличении брутто-концентрации ПАВ c_1 (она является третьим сомножителем). Следуя работе [29], введем производный параметр от концентрации ПАВ

$$\lambda \equiv c_1(1 - \alpha_2)^{\frac{z}{n-1}}. \quad (44)$$

Как уже отмечалось выше, два сомножителя в правой части (44) противостоят друг другу. Но как это может быть, может спросить внимательный читатель, если любая концентрация — размерная величина, а второй сомножитель в (44) безразмерный? Проще всего избежать подобного недоразумения ссылкой на формулу (25), где концентрация c_i стоит под знаком логарифма и, значит, никак не может быть размерной (коэффициент активности безразмерный по определению). По ходу вывода формулы (25) становится ясным, что c_i — не концентрация, а безразмерная величина, численно равная концентрации. Именно так нужно понимать и величину c_1 в (44), хотя для краткости она по-прежнему зовется концентрацией.

Глядя на выражение (43), можем сказать, что теперь уже не c_1 , а λ играет роль индикатора ми-

целлообразования, причем параметр λ должен быть обязательно возрастающей функцией c_1 (значит, последняя побеждает в противоборстве в (44)), иначе мицеллообразования не было бы вообще. Соответствующее ККМ критическое значение параметра λ

$$\lambda_m \equiv c_{1m}(1 - \alpha_{2m})^{\frac{z}{n-1}} \quad (45)$$

будет определяться из (43) условием

$$(nKc_2^z)^{\frac{1}{n-1}}\lambda_m = 1, \quad \lambda_m = \left(\frac{1}{nKc_2^z}\right)^{\frac{1}{n-1}}. \quad (46)$$

Подставляя теперь (45) в (46), находим ККМ для этого случая в виде

$$c_{1m} = \frac{1}{(nK)^{\frac{1}{n-1}}[c_2(1 - \alpha_{2m})]^{\frac{z}{n-1}}} \quad (47)$$

или, с учетом (42),

$$c_{1m} = \frac{1}{(nKc_{21m}^z)^{\frac{1}{n-1}}}. \quad (48)$$

Теперь представим, что мы закрепляем количество ПАВ в системе, а массу солюбилизатора, наоборот, начинаем изменять. В соответствии с требованиями условий устойчивости Гиббса, при прибавлении к системе солюбилизатора его химический потенциал должен возрастать. Как уже отмечалось выше, концентрация мономеров солюбилизатора как раз отражает его химический потенциал. Поэтому с увеличением массы солюбилизатора в системе величина c_{21} , вместе с ее конкретным значением c_{21m} , должна возрастать. Из (48) тогда следует, что ККМ снижается. Таким образом, мы показали, что в любом случае влияние солюбилизатора на мицеллообразование сводится к понижению ККМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе мы показали, что распределение солюбилизатора между мицеллами и окружающим раствором можно трактовать с реальных позиций в противовес так распространенному подходу с участием непонятной мицеллярной “псевдофазы”. При рассмотрении ядра мицеллы как фазы нужно учитывать капиллярную разность давлений и наличие поверхностного натяжения мицеллы. Строго говоря, фазовый подход требует, чтобы центр масс мицеллы покоился, но здесь работает то же приближение, что и в случае малой капли: если она содержит уже достаточно большое число молекул, то движением центра масс можно пренебречь. Мицелла сама по себе —

уже на порядок крупнее отдельной молекулы, а уж мицелла с солюбилизатором еще ближе по свойствам к малой капле. Таким образом, важным моментом термодинамической теории солюбилизации становится то, что стандартное сродство солюбилизации включает в себя капиллярную разность давлений. В процессе формулировки теории были учтены в равной степени термодинамические формализмы, основанные на использовании как мольной доли, так и концентрации веществ.

Кроме того, мы рассмотрели в общем виде задачу о влиянии солюбилизации на величину ККМ. Конкретный анализ коснулся случаев солюбилизации из насыщенных и ненасыщенных растворов, но окончательный вывод общий: солюбилизация всегда понижает ККМ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00641).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992.
2. *Rusanov A.I.* Micellization in Surfactant Solutions. Chemistry Reviews. ed. by Vol'pin M.E. Vol. 22. Part 1. Reading: Harwood Academic Publishers, 1996. ISBN 90-5702-297-4.
3. *Русанов А.И., Щёкин А.К.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ, 2-е изд., доп. СПб.: Лань, 2016.
4. *Høiland H., Blokhuis A.M.* // Handbook of Surface and Colloid Chemistry. 3rd ed. / Ed. by Birdi R.S. New York: Taylor & Francis, 2009. P. 379.
5. *Shinoda K., Hutchinson E.* // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 577.
6. *Кунн Ф.М., Русанов А.И.* // Теор. мат. физ. 1970. Т. 2. С. 265.
7. *Ekwall P., Stenius P.* // Surface Chemistry and Colloids. Phys. Chem. Series Two / Ed. by Kerker M. Butterworths: London, 1975. V. 7. P. 215.
8. *Rusanov A.I.* // Langmuir. 2014. V. 30. P. 14443.
9. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 358.
10. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 613.
11. *Hayase K., Hayano S.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1977. V. 50. P. 83.
12. *Edwards D.A., Luthy R.G., Liu Z.* // Environ. Sci. Technol. 1991. V. 25. P. 127.
13. *Задьмова Н.М., Иванова Н.И.* // Коллоид. журн. 2013. Т. 75. С. 179.
14. *Наумова К.А., Дементьева О.В., Зайцева А.В., Рудой В.М.* // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 478.

15. *Shirahama K., Kashiwabara T.* // J. Colloid Interface Sci. 1971. V. 36. P. 65.
16. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 767.
17. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 66.
18. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 75.
19. *Ван-дер-Ваальс И.Д., Констамм Ф.* Курс термостатики. М.: ОНТИ, 1936.
20. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Т. 1, 2. Л.: Изд. Ленингр. ун-та, 1967, 1969.
21. *Куни Ф.М.* Статистическая физика и термодинамика. М.: Наука, 1981.
22. *Eicke H.-F.* // Micelles. Topics in Current Chemistry. Berlin: Springer, 1980. V. 87. P. 85.
23. *Lindman B., W ennerstr om H.* // Micelles. Topics in Current Chemistry. Berlin: Springer, 1980. V. 87. P. 1.
24. *Eicke H.-F., Christen H.* // Helv. Chim. Acta. 1978. V. 61. P. 2258.
25. *Rusanov A.I.* // Langmuir. 2014. V. 30. P. 14443.
26. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 358.
27. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 613.
28. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 463.
29. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. № 5. С. 604.