



МИЦЕЛЛОБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

А. И. Русанов, А. К. Щёкин



ЛАНЬ®

**А. И. РУСАНОВ,
А. К. ЩЕКИН**

МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ПОВЕРХНОСТНО- АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Издание второе, дополненное

Монография



**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
МОСКВА · КРАСНОДАР
2016**

ББК 24.6я73

Р 88

Русанов А. И., Щёкин А. К.

Р 88 Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ: Монография. — 2-е изд., доп. — СПб.: Издательство «Лань», 2016. — 612 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-2126-8

На основе концепции мицелл как двумерно жидких и одномерно твердых объектов строится термодинамика мицелл как фазовых частиц, электростатика ионной мицеллярной ячейки, теория полиморфизма и полидисперсности мицелл. Изложена теория мицеллообразования, основанная на законе действия масс. Сформулированы основы кинетической теории мицеллообразования. Рассмотрены аналитические и численные подходы в кинетике мицеллообразования и мицеллярной релаксации. Кратко характеризуются солубилизация в мицеллярных системах и микроэмульсиях.

Книга предназначена для научных работников и инженеров-технологов, занимающихся проблемами поверхностно-активных веществ. Может быть полезна студентам и аспирантам при изучении курса коллоидной химии.

ББК 24.6я73

Рецензенты:

Н. М. ЗАДЫМОВА — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры коллоидной химии химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова;

Н. Б. УРЬЕВ — доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией высококонцентрированных дисперсных систем Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН.

Обложка

Е. А. ВЛАСОВА

*Охраняется законом РФ об авторском праве.
Воспроизведение всей книги или любой ее части
запрещается без письменного разрешения издателя.
Любые попытки нарушения закона
будут преследоваться в судебном порядке.*

© Издательство «Лань», 2016

© А. И. Русанов, А. К. Щёкин, 2016

© Издательство «Лань»,

художественное оформление, 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	8
Предисловие к первому изданию	9
Г л а в а 1. Поверхностно-активные вещества в растворе и на поверхности	11
1.1. Поверхностная активность и поверхностно-активные вещества	11
1.2. Гидрофильно-липофильный баланс	15
1.3. ПАВ на межфазной границе. Гидрофильно-гидрофобный баланс	24
1.4. Адсорбция ПАВ	34
1.5. Уравнение адсорбции Гиббса. Правило Траубе	40
1.6. Приложение уравнения адсорбции Гиббса к ионным ПАВ	43
1.7. Определение адсорбции ПАВ по модулю упругости жидких пленок	51
1.8. Коэффициент активности и домицеллярная агрегация ПАВ в растворе	55
1.9. Критическая концентрация мицеллообразования	57
1.10. Температурная область мицеллообразования. Точка и граница Крафта. Точка помутнения	62
1.11. Мицеллообразование как фазовый переход второго рода	71
Г л а в а 2. Квазихимический подход к описанию мицеллообразования	76
2.1. Термодинамика мицеллярного раствора	76
2.2. Заряд ионной мицеллы. Степень связывания противоионов	82
2.3. Ионный мицеллярный раствор	84
2.4. Условие агрегативного равновесия. <i>Закон действия масс</i>	93
2.5. Мицеллообразование в квазихимической модели	98
2.6. Общие определения ККМ и их приложение к квазихимической модели	109

2.7. Стандартное сродство мицеллообразования	118
2.8. Стандартные термодинамические функции мицеллообразования	124
2.9. Зависимость ККМ от длины углеводородной цепи молекулы ПАВ	134
2.10. Зависимость ККМ ионного ПАВ от концентрации постороннего электролита	138
2.11. Концентрация свободных ионов	140
2.12. Изотерма поверхностного натяжения мицеллярного раствора	147
2.13. Недостаточность квазихимического подхода	159
Г л а в а 3. Мицелла как фазовая частица	163
3.1. Строение мицелл	163
3.2. Фазовый подход к описанию мицеллообразования	169
3.3. Механика сферической мицеллы	172
3.4. Термодинамика сферической мицеллы.....	184
Г л а в а 4. Электростатика мицеллярной ячейки	196
4.1. Термодинамика заряжения	196
4.2. Двухстадийный процесс заряжения. Приближение среднего поля	202
4.3. Включение гидрофобного взаимодействия	207
4.4. Статические модели	211
4.5. Линсаризованное уравнение Пуассона — Больцмана	215
4.6. Нелинейаризованное уравнение Пуассона — Больцмана	224
4.7. Модифицированное нелинейаризованное уравнение Пуассона — Больцмана	228
4.8. Влияние электростатических взаимодействий на стандартное сродство мицеллообразования и ККМ	232
Г л а в а 5. Полиморфизм мицелл	235
5.1. Покоящаяся мицелла	235
5.2. Механика искривленного монослоя ПАВ	236
5.3. Условия упаковки монослоя ПАВ	239

5.4. Обобщенный принцип Гиббса — Кюри	243
5.5. Сферическая мицелла	246
5.6. Механика цилиндрической мицеллы	254
5.7. Применение обобщенного принципа Гиббса — Кюри к цилиндрической мицелле	259
5.8. Механика пластинчатой мицеллы	264
5.9. Применение обобщенного принципа Гиббса — Кюри к пластинчатой мицелле	266
5.10. Сравнение цилиндрической и пластинчатой мицеллы	269
5.11. Везикула	274
Глава 6. Полидисперсность мицелл	287
6.1. Условия равновесия и устойчивости полидисперсной агрегативной системы	287
6.2. Распределение молекулярных агрегатов по числам агрегации в мицеллярной системе	290
6.3. Термодинамические свойства устойчивых и неустойчивых частиц агрегативной системы	308
6.4. Влияние взаимодействия частиц на форму кривых распределения	313
Глава 7. Основные понятия кинетики мицеллообразования и мицеллярной релаксации	318
7.1. Молекулярный механизм агрегации и кинетическое уравнение Беккера — Дёринга	318
7.2. Необратимое стремление к равновесию в мицеллярных растворах	322
7.3. Механизм слияния и распада молекулярных агрегатов и его кинетическое уравнение	325
7.4. Модели для коэффициентов слияния агрегатов и присоединения мономеров	328
7.5. Равновесное и квазиравновесное распределение молеку- лярных агрегатов по числам агрегации	331