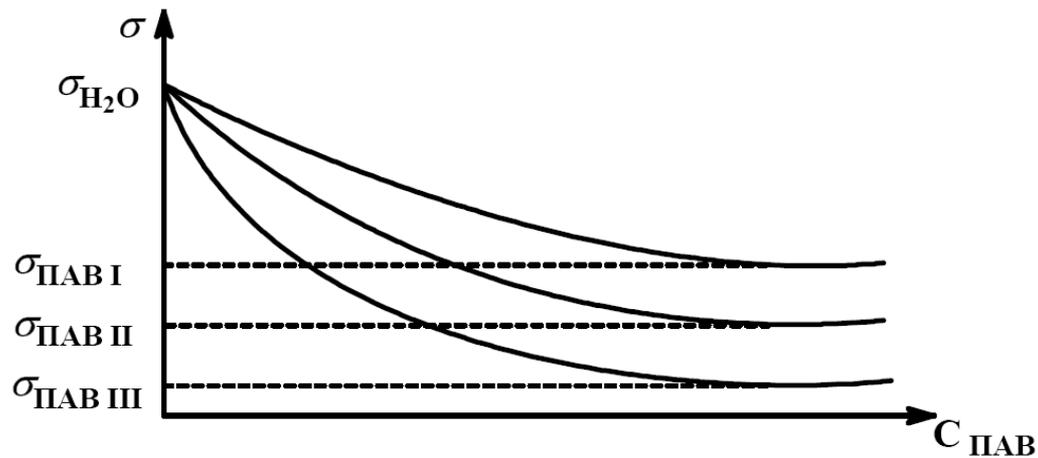


Лекция 4



Изотермы ПАВ, отличающихся разной длиной углеродной цепи.

Количественной мерой адсорбции на границе раствор-пар является **поверхностный избыток Γ** , равный числу молей растворенного вещества в поверхностном слое.

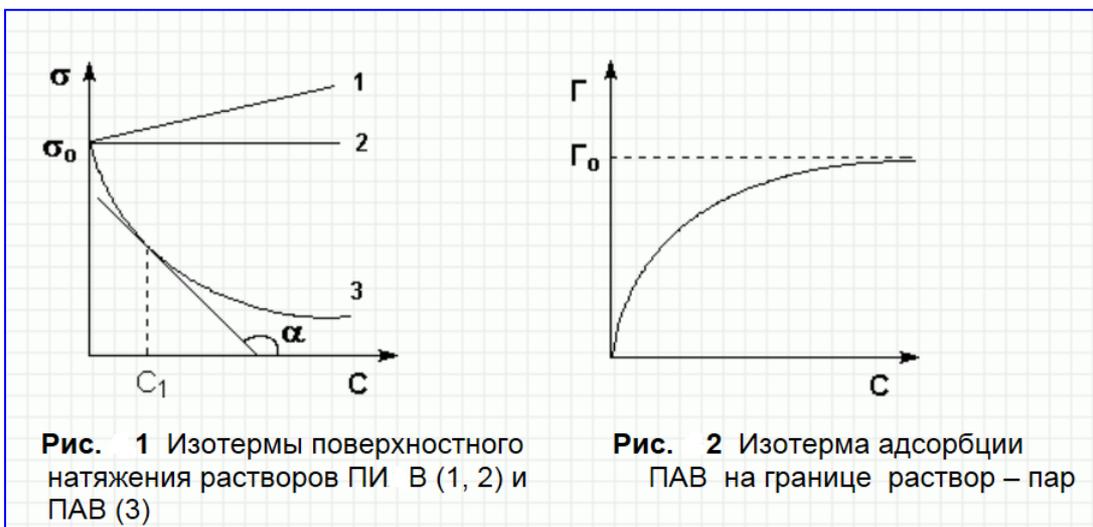
Количественное соотношение между адсорбцией (поверхностным избытком Γ) растворенного вещества и изменением поверхностного натяжения раствора с ростом концентрации раствора определяет **изотерма адсорбции Гиббса**:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}$$

ПИВ (поверхностно-инактивные вещества) — вещества, добавление которых к растворителю **увеличивает или не изменяет поверхностное натяжение** водных растворов (многоатомные спирты, углеводы, сильные неорганические электролиты — соли, кислоты, щелочи).

Силы межмолекулярных взаимодействий молекул ПИВ с молекулами воды и молекул воды между собой приблизительно равны.

Концентрация молекул ПИВ в поверхностном слое и внутри жидкости примерно одинакова.



$g = -d\sigma/dC$ (из уравнения

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}$$

g - поверхностная активность растворенного вещества.

Поверхностную активность g ПАВ при некоторой концентрации C_1 определяют графически, проводя касательную к изотерме поверхностного натяжения в точке $C = C_1$; при этом g численно равна тангенсу угла наклона касательной к оси концентраций:

$$g = -\frac{d\sigma}{dC} = \operatorname{tg} \alpha$$

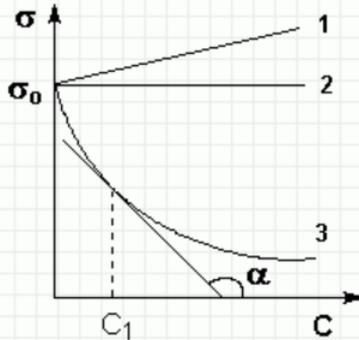


Рис. 1 Изотермы поверхностного натяжения растворов ПИ В (1, 2) и ПАВ (3)

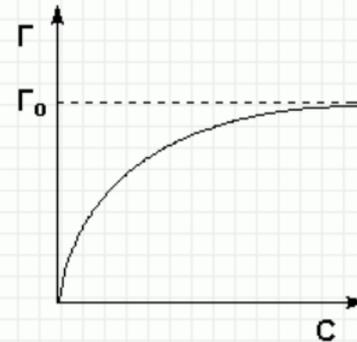


Рис. 2 Изотерма адсорбции ПАВ на границе раствор – пар

С ростом концентрации поверхностная активность ПАВ уменьшается.

Поэтому поверхностную активность вещества g обычно определяют при бесконечно малой концентрации раствора; в этом случае её величина, обозначаемая g_0 , зависит только от природы ПАВ и растворителя.

Траубе и Дюкло установили для гомологических рядов поверхностно-активных веществ эмпирическое правило:

В любом гомологическом ряду при малых концентрациях удлинение углеродной цепи на одну группу CH_2 увеличивает поверхностную активность в 3 – 3.5 раза.

Мицеллообразование

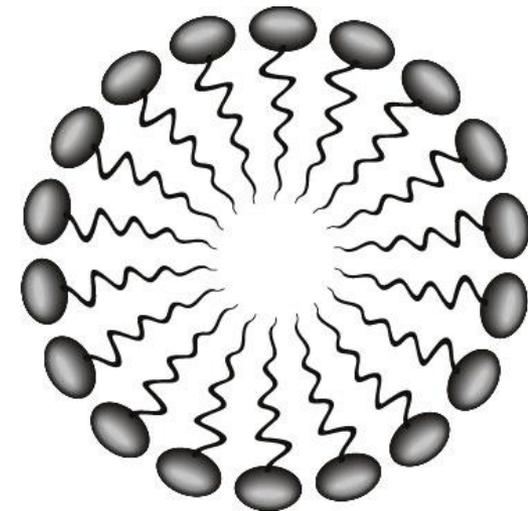
Мицеллообразование - самопроизвольная ассоциация молекул ПАВ в растворе. Возникают мицеллы-ассоциаты характерного строения, состоящие из десятков дифильных молекул.

Минимум энергии соответствует концентрации, называемой **критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)**.

При этом молекулы ПАВ начинают самопроизвольно образовывать ассоциаты, которые называются **мицеллами** (предложение Мак-Бэна, 1913).

мицелла (англ. [micelle](#))
— отдельная частица
высокодисперсной
коллоидной системы с жидкой
дисперсионной средой,
состоящая из ядра и
поверхностной стабилизирующей оболочки.
Средний размер
мицелл составляет от 1 до 100
нм.

гидрофильная группа
гидрофобная группа



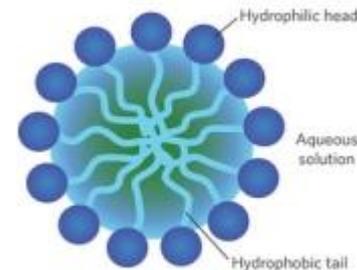
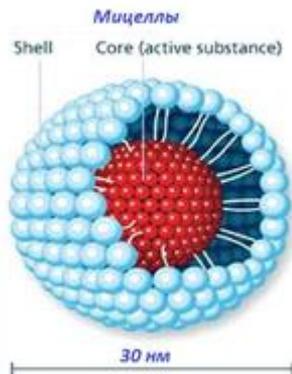
Прямая мицелла

Мицеллообразование

Величина ККМ зависит от:

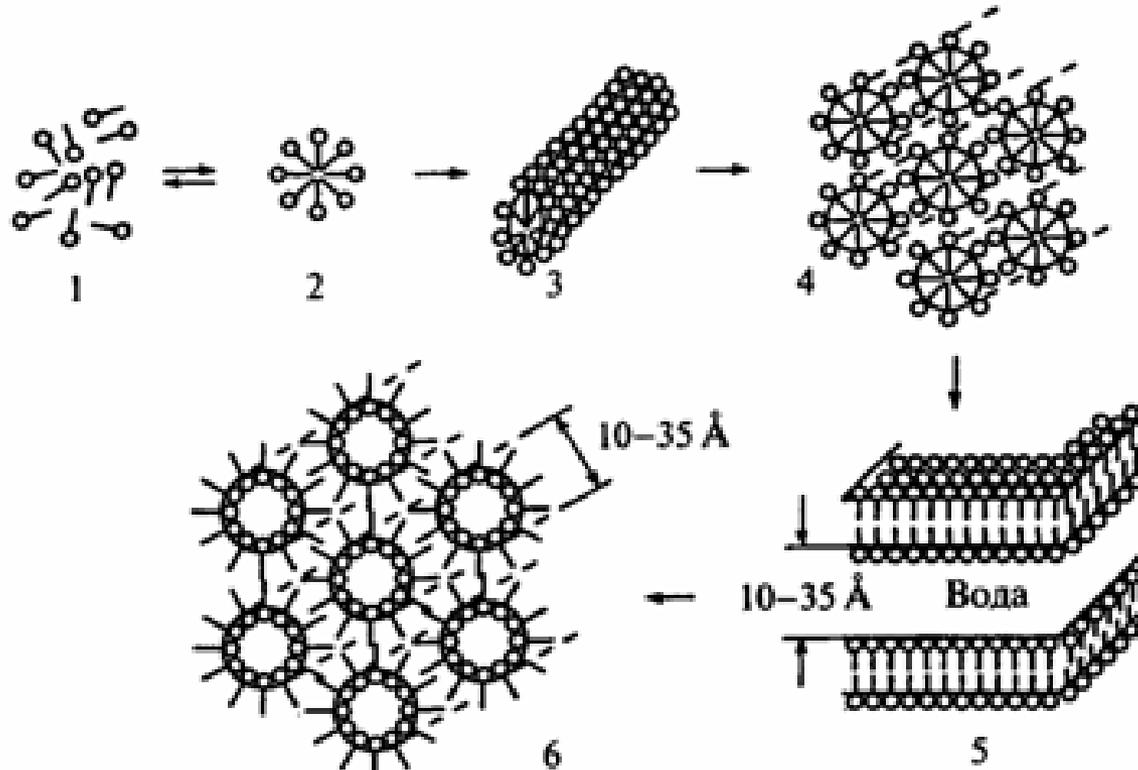
- длины и степени разветвления углеводородного радикала
- присутствия электролитов или другой органики
- рН раствора
- соотношения между гидрофильными и гидрофобными свойствами ПАВ

Чем длиннее углеводородный радикал и слабее полярная группа, тем меньше величина ККМ.



Мицеллообразование

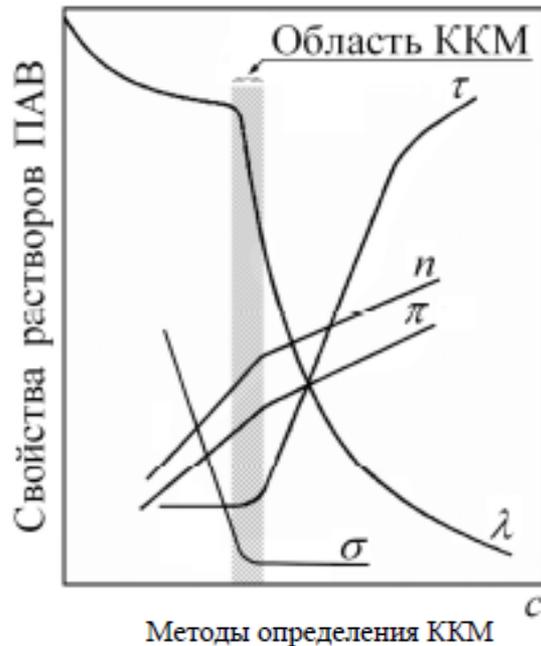
При концентрациях, больших ККМ, возможно образование нескольких типов мицелл:



Наноструктуры, возникающие в растворах с участием ПАВ: 1 — мономер; 2 — мицелла; 3 — цилиндрическая мицелла; 4 — гексагонально упакованные цилиндрические мицеллы; 5 — ламелярная мицелла; 6 — гексагонально упакованные обратные мицеллы

Определение ККМ

Существует много методов определения ККМ. Все они основаны на резком изменении физико-химических свойств растворов ПАВ при переходе от молекулярного раствора к мицеллярному:



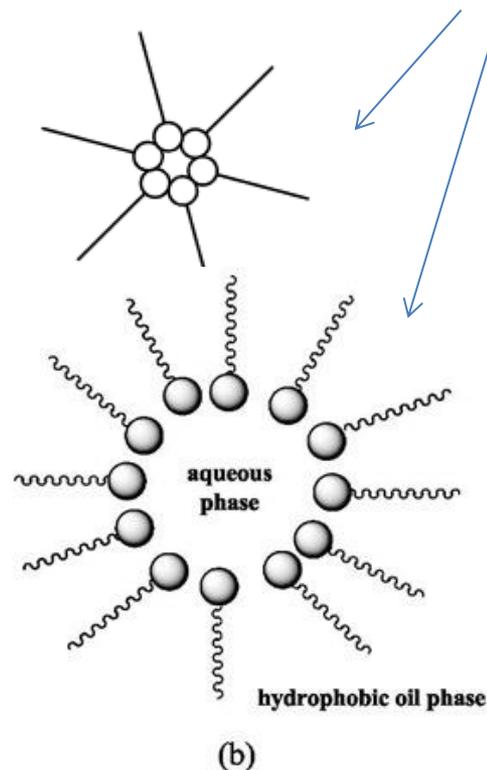
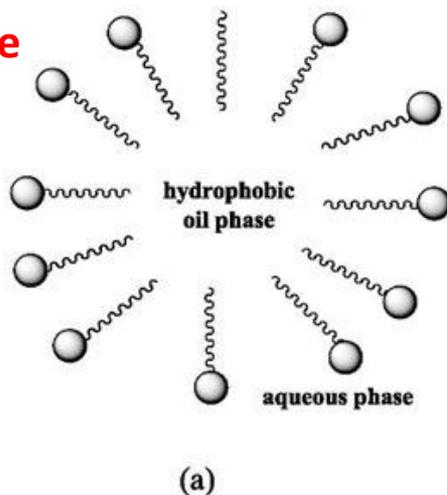
- мутность (τ)
- эквивалентная электропроводность (λ)
- показатель преломления (n)
- осмотическое давление (π)
- поверхностное натяжения (σ)

Концентрации ПАВ, при которых наблюдаются перегибы на графиках "свойство-состав", соответствуют ККМ.

Мицеллообразование в неводных средах

В неводных средах образуются **обратные мицеллы**:

**Прямая мицелла
в водном растворе**

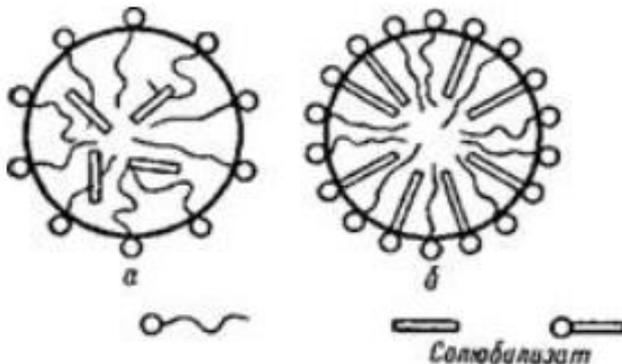


Поверхностная активность часто выражена слабо. ККМ в органической среде значительно ниже, чем в водной.

Солюбилизация в растворах ПАВ

Солюбилизация является важным свойством растворов ПАВ, которое связано с их мицеллярной структурой.

При введении в достаточно концентрированные растворы ПАВ практически нерастворимых в воде органических веществ (алифатические и ароматические углеводороды, жиры и т. д.) последние способны коллоидно растворяться, или **солюбилизироваться**. В результате такой солюбилизации образуются почти прозрачные термодинамически равновесные растворы. Вещество, которое растворяется в растворах ПАВ, принято называть **солюбилизатом**.



солюбилизации углеводородов (а) и полярных органических веществ (б) в мицеллах ПАВ.