



Харьковский национальный университет
имени В. Н. Каразина

Ионные равновесия в организованных растворах

Модуль 2 Лекция № 1

Лиофильные дисперсии. Термодинамика
мицеллообразования. Солюбилизация

Апрель, 10 и 17 2019

Н. А. Водолазкая

Кафедра физической химии

Основная литература

1. Водолазкая Н. А. Кисотно-основные равновесия индикаторных красителей в организованных растворах / Н. А. Водолазкая, Н. О. Мchedлов-Петросян. – Х. : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2014. – С. 15 – 41; 247 – 253; 267 – 280; 306 – 323; 364 – 379.

2. Водолазкая Н. А. Ионные равновесия в организованных растворах : методические рекомендации к лабораторным и практическим работам / Н. А. Водолазкая, О. С. Чернышева. – Х. : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2015. – С. 31 – 68.

Лиофильные дисперсии, их свойства, виды ПАВ, ККМ, процесс мицеллообразования

Дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой относятся к лиофильным (гидрофильным), если их диспергирование в жидкой среде является самопроизвольным процессом, то есть для него $\Delta G < 0$. Такие дисперсные системы являются термодинамически устойчивыми.

Термодинамически устойчивые коллоидно-дисперсные системы: мицеллярные растворы коллоидных ПАВ, микроэмульсии, а также молекулярные растворы ВМС в «хороших» растворителях (однофазные, обратимые, термодинамически устойчивые, огромные размеры макромолекул обуславливают сходство таких молекул в растворах со свойствами частиц дисперсной фазы, например, водные растворы полисахаридов, желатина).

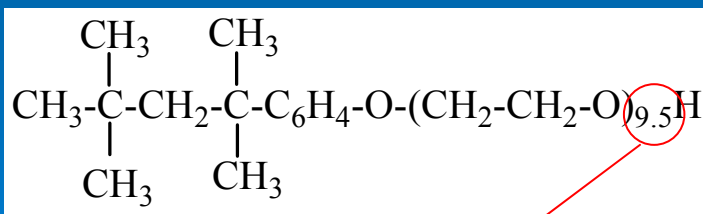
Коллоидные ПАВ

Способность к образованию лиофильных дисперсий проявляют не все ПАВ, а лишь те, которые имеют оптимальный гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ), т. е. оптимальное соотношение между гидрофильной и липофильной частями молекулы.

Такие ПАВ с длинной углеводородной цепью (обычно $C_8 - C_{16}$) и сильно взаимодействующей с водой полярной группой или полиоксиэтиленовой цепочкой в случае неионных ПАВ.

Например, *n*-додецилсульфат натрия (ДСН)
 $n-C_{12}H_{25}OSO_3Na$;

цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ)



Тритон Х-100

Препараты оксиэтилированных неионных ПАВ, как правило, являются смесью гомологов с разным значением числа оксиэтиленовых единиц. Поэтому степень приближенности каждого из препаратов к индивидуальному веществу зависит от способа очистки.

Виды коллоидных ПАВ

1. ПАВ природного происхождения («мыла»), т.е. натриевые и калиевые соли жирных кислот.

2. Соли нафтенных кислот, получаемых из нефти.

3. Синтетические ПАВ:

анионные,

катионные,

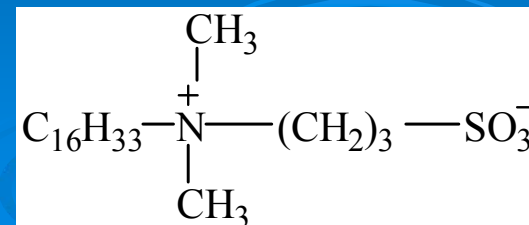
неионные (гидрофильные части — электронейтральные оксиэтиленовые цепочки $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})-$).

В растворе эти цепочки образуют «клубки», связывая молекулы воды. Гидратация осуществляется за счет водородных связей).

Цвиттерионные

n-додецил-β-аланин $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$,

цетилдиметиламмонийпропансульфонат



Коллоидные ПАВ

Леофильные дисперсии коллоидных ПАВ образуют в растворах агрегаты, которые также называются ансамблями, ассоциатами, а чаще всего мицеллами, которые состоят из десятков, сотен или даже тысяч мономерных молекул (ионов). Эти мицеллы и образуют дисперсную фазу (микрофазу, псевдофазу) коллоидной системы. Причем происходит это только при достижении некоторой предельной концентрации, которая называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ). Как правило, значения ККМ довольно низкие, и уже при концентрациях 0.001–0.01 М в водных растворах ПАВ образуются агрегаты.

Количество мономеров ПАВ, связанных в ассоциат, называется числом агрегации $N_{\text{агр}}$. Для мицелл, образующихся вблизи ККМ, значение $N_{\text{агр}}$ обычно составляет от 20–30 до 100–200, но иногда может достигать нескольких тысяч.

Образующиеся агрегаты устойчивы и находятся в состоянии постоянного обмена с мономерами ПАВ. Время обмена ионами между мицеллой и водной фазой составляет от 10^{-5} до 10^{-7} с, а время образования и распада мицеллы – порядка 10^{-3} с.

ККМ

Доказательством образования мицелл ПАВ является изгиб графических зависимостей «свойство – концентрация ПАВ». В качестве таких свойств раствора могут быть использованы удельная и молярная электрические проводимости, поверхностное натяжение, мутность, показатель преломления и другие (рис. 1).

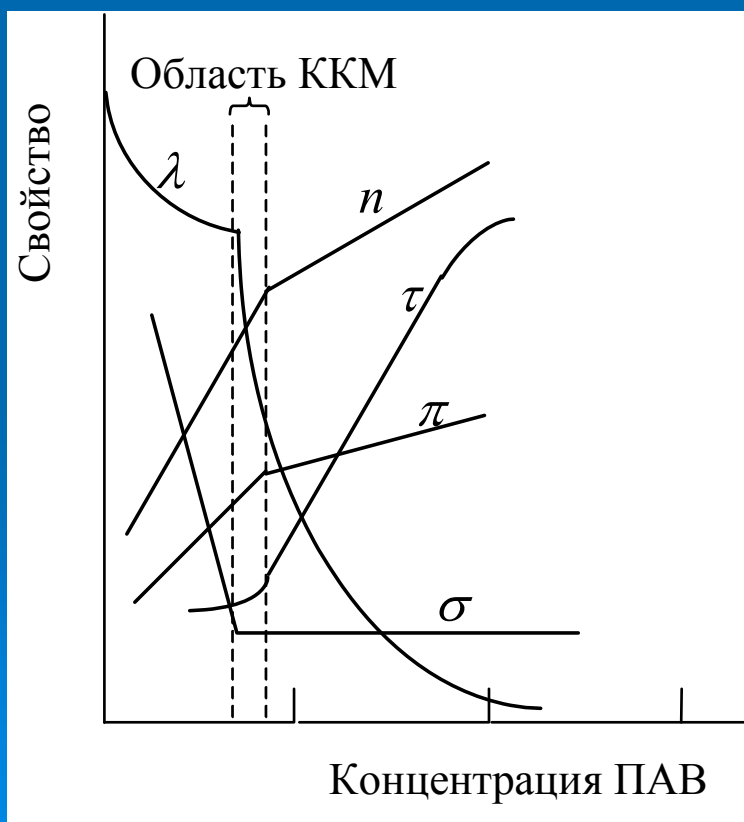


Рис. 1. Зависимость свойств растворов ПАВ от их концентрации:

λ — молярная электрическая проводимость; n — показатель преломления света; τ — мутность; π — осмотическое давление; σ — поверхностное натяжение.

ККМ

Наличие изгиба на подобного рода зависимостях объясняется тем, что по достижении ККМ введение новых порций ПАВ лишь увеличивает количество мицелл, концентрация же мономеров остается прежней.

Таким образом, вклад новых порций ионного ПАВ, например, в электрическую проводимость, становится иным, нежели до ККМ; поверхностное натяжение не изменяется (заканчивается образование насыщенного мономолекулярного адсорбционного слоя; адсорбция достигает максимального значения).

ККМ

ККМ – это минимальная концентрация растворенного ПАВ, при которой можно экспериментально обнаружить коллоидно-дисперсную фазу.

Величина ККМ зависит от целого ряда факторов:

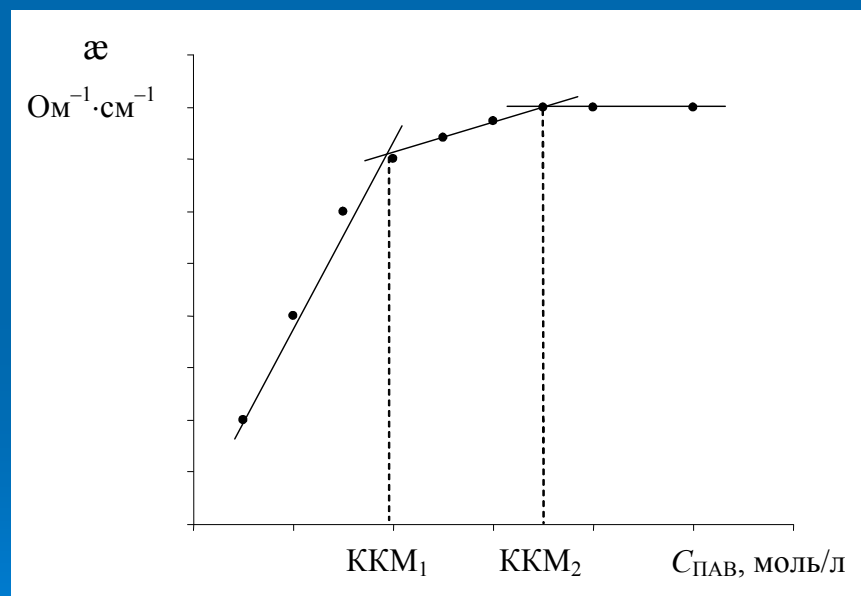
природы коллоидного ПАВ, длины и степени разветвления углеводородного радикала, кислотности среды, присутствия органических растворителей и других частиц органической природы.

Определяющим фактором является соотношение гидрофильных и гидрофобных свойств. Чем длиннее углеводородный радикал и менее полярна гидрофильная группа, тем меньше величина ККМ.

Значения ККМ для ионных ПАВ также зависят от типа противоиона и от ионной силы раствора (рост концентрации противоионов снижает ККМ).

KKM_2

Область концентраций, в которой происходит *превращение сферических мицелл в анизометрические*, часто называют «второй критической концентрацией мицеллообразования» и обозначают как KKM_2 , подразумевая, что «обычная» KKM есть KKM_1 .



На зависимости ряда свойств растворов ПАВ, например, удельной электрической проводимости, κ , от c (ПАВ) имеется второй изгиб (рис. 2).

Рис. 2. Зависимость удельной электрической проводимости растворов ионного ПАВ от концентрации ПАВ

Точка Крафта

Появление мицелл ионных ПАВ возможно лишь выше некоторой критической температуры, которая называется температурой Крафта.

Точка Крафта у неионных ПАВ отсутствует, и уже при низкой температуре они хорошо растворяются в воде с образованием мицелл. Повышение температуры ослабляет гидратацию оксиэтиленовых групп, что способствует укрупнению мицелл, и при некоторой температуре наступает помутнение, а затем и разделение фаз. Эта температура называется температурой помутнения ($T_{\text{помутнения}}$). Чем длиннее оксиэтиленовая часть ПАВ, тем выше $T_{\text{помутнения}}$.

Растворы ПАВ, имеющих очень большую гидрофильную часть, могут оставаться прозрачными даже при 100°C. Добавки неорганических солей понижают $T_{\text{помутнения}}$.

Мицеллообразование коллоидных ПАВ в воде

Для выяснения причин мицеллообразования следует рассмотреть состояние мономерной молекулы коллоидного ПАВ в воде, например, *n*-додецилсульфата натрия (ДСН).

При концентрации ПАВ ниже *ККМ* ДСН существует в виде ионов, поскольку данное ионное ПАВ, являющееся «коллоидным электролитом», полностью диссоциирует. Вокруг длинного углеводородного радикала происходит уплотнение «ажурной» структуры воды и создается «льдоподобная» область (рис. 3).

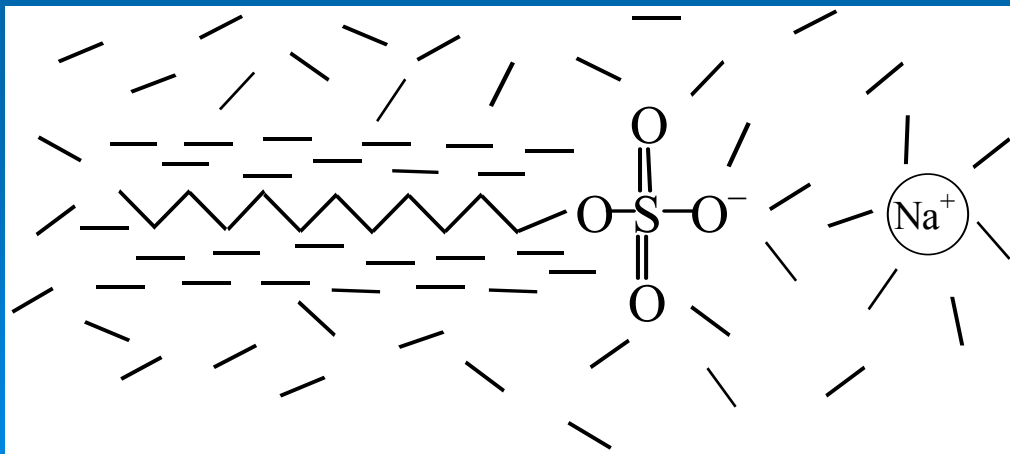


Рис. 3. Мономер анионного ПАВ ДСН в воде: «льдоподобная» область воды вокруг углеводородного радикала

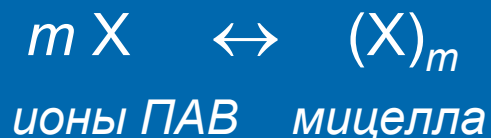
Мицеллообразование коллоидных ПАВ в воде

Если углеводородный радикал достаточно длинный, то становится возможной ассоциация мономеров ПАВ в мицеллы. Порции добавляемого ПАВ идут на образование новых мицелл, а в ряде случаев – и на укрупнение уже существующих.

Таким образом, движущей силой образования ассоциатов ПАВ является гидрофобное взаимодействие, носящее энтропийный характер.

Мицеллообразование коллоидных ПАВ в воде

Существует два подхода к описанию процесса мицеллообразования. Первый рассматривает образование мицелл с точки зрения существования обратимого динамического равновесия, подчиняющегося закону действия масс (квазихимическая модель):



Другой подход трактует появление мицелл как образование в растворе новой фазы – псевдофазы.

Отдельной фазой (в классическом понимании) мицеллы назвать нельзя, потому что они включают конечное число молекул и не являются совершенно однородными.

Термодинамика мицеллообразования

Для описания процесса мицеллообразования, например, *n*-додецилсульфата натрия (ДСН) в водном растворе без добавок каких-либо солей можно предложить следующее равновесие: $n DS^- + (n-m) Na^+ \xrightleftharpoons{K_{миц}} (DS_n Na_{n-m})^{m-}$

где DS^- и Na^+ – анион *n*-додецилсульфата и катион натрия соответственно; $(DS_n Na_{n-m})^{m-}$ – мицелла; константа равновесия, $K_{миц}$ «мономер $\leftrightarrow$ мицелла» выражается следующим образом:

$$K_{миц} = \frac{[(DS_n Na_{n-m})^{m-}]}{[DS^-]^n [Na^+]^{n-m}} \quad (1)$$

где [...] – равновесные молярные концентрации. Обычно, значения ККМ достаточно низкие, поэтому можно допустить, что ионные коэффициенты активности равны единице.

Термодинамика мицеллообразования

Стандартная энергия Гиббса мицеллообразования, $\Delta_{миц} \overline{G}^0$, может быть выражена как:

$$\Delta_{миц} G^{\circ} = -RT \ln K_{миц} \quad (2)$$

Объединение уравнений (1) и (2) и деление на n , дает следующее выражение:

$$\frac{\Delta_{миц} G^{\circ}}{n} = \Delta_{миц} \overline{G}^0 = -\frac{RT}{n} \ln[(DS_n Na_{n-m})^{m-}] + RT \ln[DS^{-}] + (1-\alpha)RT \ln[Na^{+}] \quad (3)$$

где $\alpha = m/n$ – степень ионизации мицеллы. Считая, что мицеллы ДСН обычно содержат большое число мономеров ПАВ ($n > 50$), первым слагаемым в правой части уравнения (3) можно пренебречь по сравнению с двумя другими при концентрациях вблизи ККМ. Кроме того, так как концентрация ПАВ близка к ККМ, то $[DS^{-}] \approx [Na^{+}] \approx \text{ККМ}$.

Термодинамика мицеллообразования

Тогда уравнение (3) можно записать так:

$$\Delta_{миц} \bar{G}^0 \approx RT(2 - \alpha) \ln KKM \quad (4)$$

Подставляя полученное выражение для $\Delta_{миц} \bar{G}^0$ в уравнение Гиббса–Гельмгольца:

$$\frac{\partial(\Delta G / T)}{\partial T} = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (5)$$

можно получить выражение для стандартной молярной энтальпии мицеллообразования:

$$\Delta_{миц} \bar{H}^0 \approx -RT^2 \left[(2 - \alpha) \left(\frac{\partial \ln KKM}{\partial T} \right) - \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right) \ln KKM \right] \quad (6)$$

Молярную стандартную энтропию мицеллообразования можно рассчитать по следующему уравнению:

$$\Delta_{миц} \bar{G}^0 = \Delta_{миц} \bar{H}^0 - T \Delta_{миц} \bar{S}^0 \quad (7)$$

Строение мицелл

Структура мицелл такова, что гидрофильные части ПАВ располагаются на внешней поверхности и контактируют с водой, а гидрофобные находятся внутри, образуя неполярное ядро.

В мицеллах ионных ПАВ заряженные гидрофильные головные группы образуют вокруг углеводородной части слой Штерна. Часть ионных головок в слое Штерна экранирована (от 60 до 90 %) противоионами (рис. 4, а), остальные противоионы расположены в диффузном слое Гуи-Чепмена.

Строение сферической мицеллы неионного ПАВ представлено на рис. 4, б. Углеводородные радикалы расположены радиально, а гидрофильная часть представляет собой «мантию» из сильно скрученных, хорошо гидратированных оксиэтилированных цепочек.

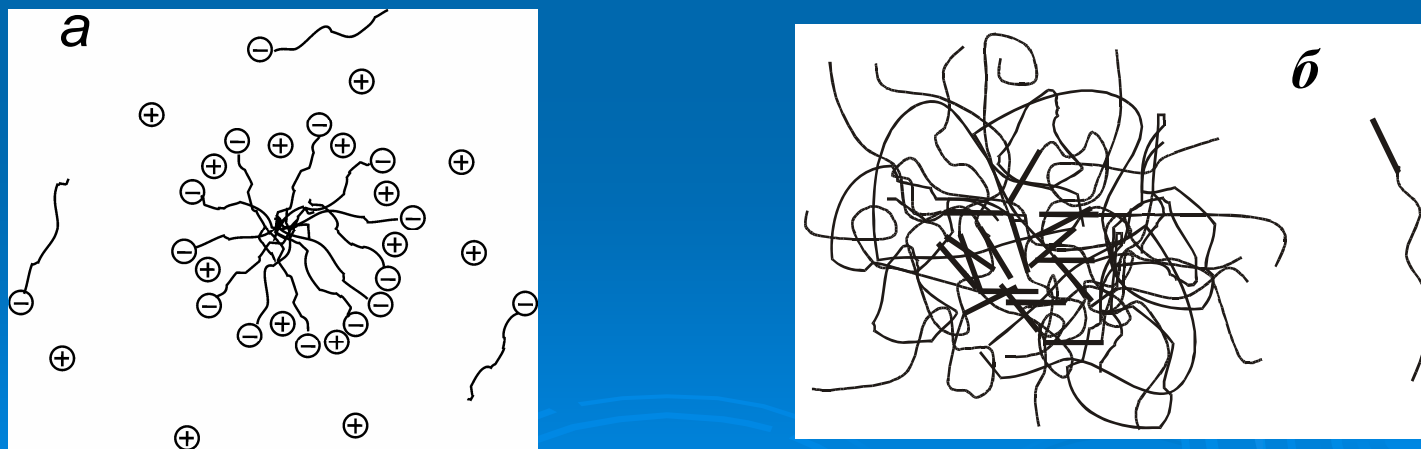


Рис. 4. Схематическое изображение мицеллы анионного (а) и неионного (б) ПАВ

Строение мицелл

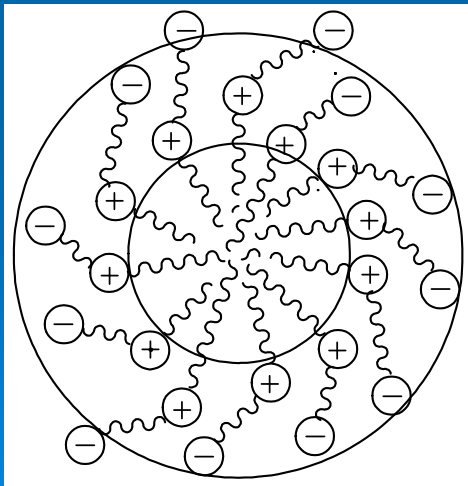
Толщина плотной части двойного электрического слоя (ДЭС) составляет доли нанометров, диффузная часть ДЭС может простираться вглубь непрерывной водной фазы на десятки нанометров.

Введение в раствор электролитов (например, NaCl) приводит, в соответствии с теорией Гуи, к сжатию диффузной части. Если добавляемый в систему электролит содержит противоионы другого типа (например, в случае мицелл *n*-додецилсульфата натрия, ионы H^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , $N(CH_3)_4^+$ и другие), то наряду со сжатием диффузной области ДЭС устанавливается ионообменное равновесие в адсорбционном слое, причем доля того или иного противоиона от общего количества плотно связанных ионов определяется его местом в лиотропном ряду.

Строение мицелл

Для мицелл цетилтриметиламмоний бромида расчет в предположении сферичности мицеллы (с радиусом 2.56 нм) показывает, что толщина слоя Штерна (включая α -метиленовую группу) составляет 0.4–0.5 нм, а объем – примерно половину общего объема мицеллы.

По различным оценкам концентрация электролита в слое Штерна составляет от 3 до 6 М. Наибольшее распространение среди анионных ПАВ получил *n*-додецилсульфат натрия, сферические мицеллы которого имеют радиус 1.8–2.0 нм.



Мицеллы цвиттерионных ПАВ представляют собой электрически нейтральные агрегаты, состоящие из гидрофобного ядра и гидратированной дипольной области (рис. 5). По свойствам мицеллы таких ПАВ занимают промежуточное положение между мицеллами неионных и ионных ПАВ.

Рис. 5. Схематическое изображение мицеллы цвиттерионного ПАВ в разрезе

Полиморфизм

На начальной стадии мицеллообразования (при концентрациях ПАВ вблизи *ККМ*) мицеллы обычно имеют сферическую форму, и коллоидная система практически монодисперсна. При более высоких концентрациях ПАВ возможен рост мицелл и изменение их формы.

Различают три основных типа мицелл:

- ✓ сферические мицеллы («*мицеллы Хартли*»);
- ✓ пластинчатые и дискообразные мицеллы («*мицеллы МакБена*»);
- ✓ палочкообразные или стержнеобразные, или цилиндрические мицеллы («*мицеллы Дебая*»).

Разные типы мицелл представлены на рис. 6. Помимо трех основных типов, существует и ряд промежуточных. Все эти типы мицелл являются разновидностями надмолекулярных структур, которые образуются в результате гидрофобного взаимодействия. 21

Полиморфизм

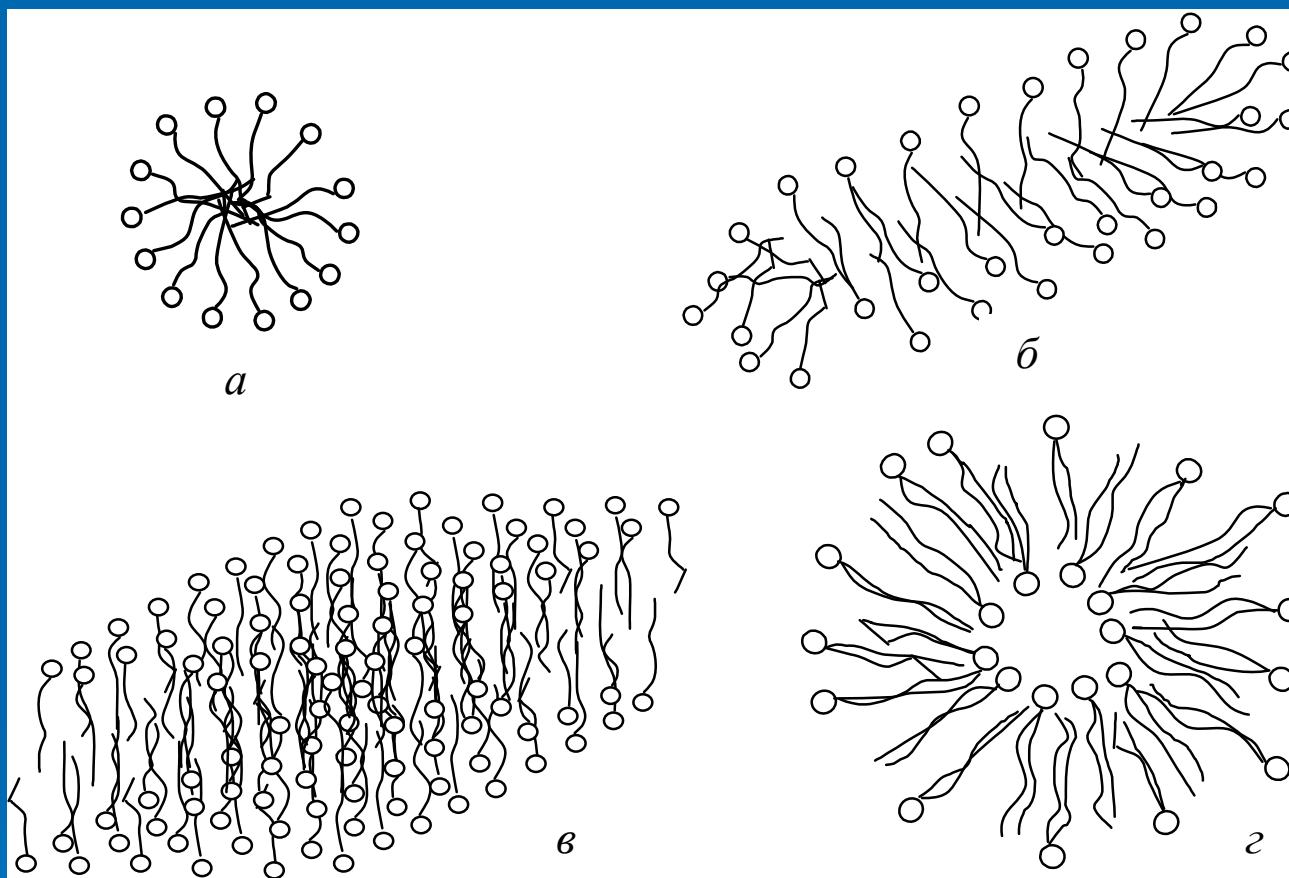


Рис. 6. Разные типы мицелл (а – сферическая мицелла; б – цилиндрическая мицелла; в – пластинчатая мицелла; г – везикула)

Полиморфизм

Пластинчатая мицелла представляет собой двойной слой (бислой) молекул или ионов ПАВ, ориентированных гидрофильными частями в водную фазу. Бислой может сворачиваться, превращаясь в так называемую «везикулу», структуру, внутри которой сохраняется вода (рис. 6).

Одной из причин перехода сферических мицелл в эллипсоидальные, стержнеобразные, червеобразные, пластинчатые, ленточные и другие структуры с явно выраженной асимметрией является взаимодействие (отталкивание) диффузных частей ДЭС: при дальнейшем сохранении сферической формы мицелл их ДЭС перекрывались бы слишком сильно. Кроме того, благодаря когезионным взаимодействиям в одномерно- и двумернопротяженных структурах углеводородные цепи располагаются параллельно друг другу, то есть более упорядоченно, чем в сферических мицеллах. Такая компактность создает возможность для растворения новых порций ПАВ.

Полиморфизм

Термодинамическая устойчивость и обратимость в таких системах сохраняется, и можно считать, что каждой концентрации коллоидных ПАВ соответствует определенное состояние сложного равновесия, например:

сферические мицеллы $\leftrightarrow$ эллипсоиды $\leftrightarrow$ цилиндры $\leftrightarrow$ ленты.

После стадии превращения сферических мицелл в цилиндрические и пластинчатые рост концентрации коллоидных ПАВ в воде приводит к образованию сплошных гелеобразных систем:

раствор мономеров ПАВ $\leftrightarrow$ мицеллярный раствор $\leftrightarrow$ гель.

Помимо концентрации ПАВ, на эти переходы влияют температура, добавки электролитов и неэлектролитов, а иногда и pH.

Солюбилизация

Важным свойством мицеллярных растворов коллоидных ПАВ в воде является их способность к солюбилизации (коллоидному растворению) практически нерастворимых в воде веществ.

Солюбилизацией называется самопроизвольное растворение мицеллярной фазой ПАВ веществ (твердых, жидких и газообразных), практически нерастворимых при обычных условиях в дисперсионной среде, с образованием термодинамически стабильного изотропного раствора.

Так, например, растворимость октана в воде очень мала (всего 0.0015 %), но она возрастает в тысячу раз в 10 %-ном растворе олеата натрия. Растворимость многих газов, в том числе O_2 и CO_2 , в мицеллярных растворах ПАВ заметно выше, чем в воде.

Солюбилизация происходит в том случае, когда в растворе имеются мицеллы ($c_{\text{ПАВ}} > \text{ККМ}$). Мицеллярные растворы коллоидных ПАВ хорошо солюбилизируют бензол, гептан, минеральные масла, керосин и другие малополярные органические соединения и их смеси.

Солюбилизация

В результате солюбилизации образуются термодинамически устойчивые равновесные изотропные растворы. Процесс солюбилизации является динамическим, при этом субстрат распределяется между водной фазой и мицеллами. В мицелле субстрат может удерживаться за счет сил электростатического и гидрофобного взаимодействия, а также водородного связывания. Включение субстрата может оказывать влияние на структуру, свойства и размеры мицелл.

Одним из центральных вопросов в изучении солюбилизации является вопрос о месте локализации субстрата в мицелле. Субстрат может находиться на поверхности мицеллы, ориентироваться радиально, т. е. полярная группа – на поверхности, а неполярная – в ядре мицеллы; полностью погружаться в ядро; а в случае неионных ПАВ – располагаться в полиоксиэтиленовом слое.

Термин "микроокружение" относится к ближайшему окружению солюбилизированной мицеллами ПАВ частице. Его значение не совсем совпадает с понятием сольватной оболочки, а имеет более широкий смысл. Это область пространства в растворе, ограниченная объемом отдельной мицеллы, которая содержит молекулы растворителя, ионы (молекулы) ПАВ и солюбилизированные частицы.

Солюбилизация

В связи с этим уникальные свойства водной среды, необходимые для активации полярных (ионных) компонентов реакции, сочетаются с гидрофобным и ориентирующим микроокружением мицеллярной псевдофазы, в которой растворены менее полярные компоненты реакции. При этом более полярные компоненты реакции локализуются обычно на внешней поверхности раздела мицеллы с водой, а менее полярные – рядом, но с ее внутренней стороны. Широко используемые в настоящее время неводные растворители такого эффекта сближения и концентрирования реагентов обеспечить не могут.

Солюбилизация является одним из звеньев обмена веществ в живых организмах. Решающую роль в усвоении жиров играют наиболее типичные биологические ПАВ – желчные кислоты, содержащиеся в желчи.

Солюбилизация широко применяется в фармации. Для этой цели особенно удобны неионогенные ПАВ, многие из которых вполне безопасны для организма. Они используются для солюбилизации витаминов, масел, барбитуратов, аспирина.

Связывание веществ мицеллярной псевдофазой

Достоверную информацию о свойствах мицеллярных поверхностей можно получить лишь при условии полного связывания пробы. Для экспериментального определения степени связывания используют так называемые константы связывания веществ мицеллами, $K_{b,i}$.

Рассмотрим квазихимическую реакцию связывания i -ой частицы, находящейся в воде, мицеллой ПАВ:



тогда константу связывания, $K_{b,i}$, можно выразить следующим образом:

$$K_{b,i} = \frac{[i_m]_t}{[i_w]_t \cdot [ПАВ_m]_t} = \frac{[i_m]_t}{[i_w]_t \cdot (c_{ПАВ} - KKM)}, \quad (8)$$

где $[i_m]_t$ и $[i_w]_t$ — равновесные концентрации молекулы (иона) в мицеллярной и водной фазе соответственно, отнесенные к объему всего раствора. При этом предполагается, что $[i_m]_t \ll (c_{ПАВ} - KKM)$.

Связывание веществ мицеллярной псевдофазой

Удобство применения констант связывания заключается в том, что для вычислений не нужно располагать значениями параметров мицелл. Равновесная концентрация мицеллизованного ПАВ приравнивается общей его концентрации за вычетом KKM ; данная модель обычно с большим или меньшим успехом оправдывается при малых концентрациях субстратов (порядка $1 \cdot 10^{-5}$ М) и на два или более порядка больших значениях $(c_{ПАВ} - KKM)$.

Среди методов определения наиболее распространен спектрофотометрический, который основан на изменении электронных спектров поглощения субстратов при переходе из воды в солюбилизированное состояние, сводящемся обычно к сдвигу полосы поглощения.

Организованные растворы

В теорию и практику современной физической химии в качестве средств управления химическим процессом прочно вошли организованные растворы, в заметной степени вытеснив традиционные водно-органические и неводные среды.

В настоящее время к организованным системам относят не только мицеллярные растворы коллоидных ПАВ, микроэмульсии, суспензии липосом фосфолипидов, которые представляют собой лиофильные наноразмерные дисперсии, но также и растворы циклодекстринов, дендримеров, каликсаренов и т. п. Последние являются полостными молекулами, которые выступают в роле рецепторов для субстратов. Водорастворимые дендримеры и каликсарены также могут образовывать в растворах коллоидные агрегаты, подобные мицеллам ПАВ.

В целом организованные среды – это прозрачные, оптически изотропные растворы, в которых в объемной фазе растворителя присутствуют наноразмерные частицы, которые образуют собственную псевдофазу.

Организованные растворы

Принципиальное отличие организованных сред от истинных растворов заключается в существовании локального эффекта, обусловленного взаимодействием молекул-субстратов с наноагрегатами. В этом случае изменение свойств связанных реагентов определяется только влиянием микроокружения, а не всего растворителя. Псевдофаза может занимать меньше одного процента от общего объема раствора, но при этом сильно изменять характер протекания различных процессов, подобно неводным растворителям или водно-органическим смесям с большим содержанием органического компонента.

Кроме того, существует ряд нанообъектов, в некоторой степени подобных вышеупомянутым организованным агрегатам. Это водорастворимые полиэлектролиты, слои ПАВ на диспергированных в воде наночастицах кремнезема, пленки Ленгмюра-Блоджетт и т. д. Особый вид лиофильных наночастиц – обращенные мицеллы и микроэмульсии, в которых дисперсионной средой является органический растворитель. Они отличаются по сольватационным свойствам от своих аналогов, в которых непрерывной является водная фаза.