



## ООО Издательство «Лань»

196105, Санкт-Петербург, проспект Юрия Гагарина, д. 1 лит. А  
Тел.: (812) 336-25-09  
www.lanbook.com, e-mail: lan@lanbook.ru  
ИНН: 7801068765, КПП: 780101001  
Расчетный счет: № 40702810436060003981  
Филиал № 7806 ВТБ 24 (ПАО) г. Санкт-Петербург  
БИК: № 044030811, Корр. счет: № 3010181030000000811



## Русанов А. И., Щёкин А. К. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ: Монография. 2-е изд., доп.

ISBN 978-5-8114-2126-8

Год выпуска 2016

Тираж 100 экз.

Формат 12,8×20 см

Переплет: твердый

Страниц 612

На основе концепции мицелл как двумерно жидких и одномерно твердых объектов строятся 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 солюбилизация 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.

### 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.

### Предисловие

В период написания первой версии настоящей монографии кинетика мицеллообразования как наука еще только зарождалась (имевшегося тогда материала едва хватило бы на один параграф). Динамика мицеллярных систем (в основном, электропроводность и диффузия) исследовалась интенсивно, но больше в экспериментальном отношении. Теория ждала своего развития, а на уровне того времени носила термодинамический характер, что и обусловило изложение теории мицеллообразования в первом издании, главным образом, на основе равновесной термодинамики. За прошедшие десятилетия и кинетика мицеллообразования, и динамика мицеллярных систем сильно развились, что и подвигло авторов к подготовке второго, расширенного издания. Оно отличается от первого, прежде всего, наличием нового материала по кинетической (главы 7–10) и динамической (глава 11) теории. Теперь это книга не только по термодинамике, но и кинетике мицеллообразования. Главы 7–10 знакомят читателя с основными понятиями кинетики мицеллообразования и мицеллярной релаксации. Характеризуются капельная, квазикапельная и линейная модели работы агрегации. Описываются аналитические подходы в кинетике мицеллообразования и мицеллярной релаксации. Сообщается о новейших результатах в области численного исследования кинетики мицеллообразования.

Что касается старого материала книги, то он также дополнен. Представлено развитие традиционного подхода, основанного на законе действия масс. В новом подходе расчет константы закона действия масс делается ненужным, что упрощает расчеты. Закономерности полидисперсной мицеллярной системы обобщены на многокомпонентный случай. Как и в первом издании, в значительной степени книга основана на собственных результатах авторов, что делает ее оригинальной. Список литературы обновлен, но небольшая часть устаревших ссылок удалена. При написании монографии работа была распределена следующим образом: А. И. Русанов — редактирование и обновление старой части книги и написание главы 11, А. К. Щёкин — написание глав 7–10. Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Российскому Научному Фонду (пр. 14-13-00112).

### Оглавление

[Предисловие .....](#) 8

[Предисловие к первому изданию .....](#) 9

[Глава 1. Поверхностно-активные вещества в растворе и на поверхности .....](#) 11

1.1. Поверхностная активность и поверхностно-активные вещества .....

1.2. Гидрофильно-липофильный баланс .....

1.3. ПАВ на межфазной границе. Гидрофильно-гидрофобный баланс .....

1.4. Адсорбция ПАВ .....

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
<b>Глава 2. Квазихимический подход к описанию мицеллообразования .....</b>	<b>76</b>
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. Закон действия масс .....	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
<b>Глава 3. Мицелла как фазовая частица .....</b>	<b>163</b>
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
<b>Глава 4. Электростатика мицеллярной ячейки .....</b>	<b>196</b>
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. Линеаризованное уравнение Пуассона — Больцмана .....	215
4.6. Нелинеаризованное уравнение Пуассона — Больцмана .....	224
4.7. Модифицированное нелинеаризованное уравнение Пуассона — Больцмана .....	228
4.8. Влияние электростатических взаимодействий на стандартное сродство мицеллообразования и ККМ .....	232
<b>Глава 5. Полиморфизм мицелл .....</b>	<b>235</b>
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
<b>Глава 6. Полидисперсность мицелл .....</b>	<b>287</b>
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
<b>Глава 7. Основные понятия кинетики мицеллообразования и мицеллярной релаксации .....</b>	<b>318</b>
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 молекулярных агрегатов по числам агрегации .....	331
<b>Глава 8. Аналитические подходы в кинетике мицеллообразования и мицеллярной релаксации .....</b>	<b>337</b>
8.1. Дифференциальные кинетические уравнения агрегации в околокритической и мицеллярной областях размеров молекулярных агрегатов .....	337
8.2. Прямой и обратный потоки молекулярных агрегатов через потенциальные горбы работы агрегации .....	340
8.3. Среднее время оседлой жизни мономера ПАВ в мицелле и среднее время жизни мицеллы .....	344
8.4. Установление квазистационарной концентрации молекулярных агрегатов в околокритической области их размеров .....	347
8.5. Аналитическое описание быстрой релаксации в системах со сферическими мицеллами .....	349

8.6. Аналитическое описание медленной релаксации в системах со сферическими мицеллами .....	354
8.7. Аналитическое описание быстрой и медленной релаксации в системах с цилиндрическими мицеллами .....	373
8.8. Теория быстрой и медленной релаксации в системах с сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами .....	385
8.9. Моментный подход к кинетическому уравнению Беккера —Дёринга при произвольных начальных условиях .....	402
8.10. Моментный подход к кинетическому уравнению слияния и распада мицелл при произвольных начальных условиях .....	423
<a href="#">Глава 9. Капельная и квазикапельная модели сферического молекулярного агрегата ПАВ .....</a>	<a href="#">440</a>
9.1. Вклады в химический потенциал молекул ПАВ в агрегате в капельной модели .....	440
9.2. Работа агрегации, ККМ и полуширины максимума и минимума распределения агрегатов в капельной модели .....	450
9.3. Геометрические параметры квазикапельной модели .....	460
9.4. Термодинамические характеристики кинетики мицеллообразования в квазикапельной модели .....	465
9.5. Сравнение капельной и квазикапельной моделей .....	479
<a href="#">Глава 10. Численное исследование кинетики мицеллообразования .....</a>	<a href="#">492</a>
10.1. Собственные значения и вектора матрицы кинетических коэффициентов и характерные времена и моды мицеллярной релаксации при малых отклонениях от равновесия .....	492
10.2. Кинетика быстрой и медленной релаксации в растворах со сферическими мицеллами при малых отклонениях от равновесия .....	497
10.3. Нелинейная кинетика образования и распада сферических мицелл .....	511
10.4. Кинетика быстрой и медленной релаксации в растворах с цилиндрическими мицеллами при малых отклонениях от равновесия .....	517
10.5. Нелинейная кинетика образования и распада цилиндрических мицелл .....	524
10.6. Кинетика образования и релаксации сосуществующих сферических и цилиндрических мицелл .....	530
<a href="#">Глава 11. Динамика мицелл .....</a>	<a href="#">546</a>
11.1. Электропроводность .....	546
11.2. Диффузия .....	557
<a href="#">Глава 12. Солюбилизация. Микроэмульсии .....</a>	<a href="#">570</a>
12.1. Солюбилизационная емкость .....	570
12.2. Стабилизирующее действие ПАВ в эмульсиях .....	585
12.3. Обращение фаз и область ГЛБ .....	591
<a href="#">Библиографический список .....</a>	<a href="#">596</a>