

Кроме П. э. и её аналогов в термодинамике поверхностных явлений рассматриваются характеристики межфазных линий, к-рые могут возникать как при пересечении поверхностей, так и в пределах одной поверхности, если на ней происходит двумерный фазовый переход. Избыток энергии на межфазной линии называют линейной энергией. Существуют понятия линейной свободной энергии и др. одномерных аналогов поверхностных величин. Свободная линейная энергия влияет на кинетику двумерных фазовых превращений, кинетику гетерогенной нуклеации, определяет краевой угол малых капель и пузырьков на жидкой и твёрдой поверхности. Линейная свободная энергия вносит вклад в формирование равновесной формы малых кристаллов.

Лит.: Русанов А. И., Фазовые равновесия и поверхностные явления, Л., 1967; Гиббс Д. В., Термодинамика. Статистическая механика, пер. с англ., М., 1982; Роулинсон Д. Ж., Уидом Б., Молекулярная теория капиллярности, пер. с англ., М., 1986. А. И. Русанов.

**ПОВЕРХНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА**

(ПАВ) — вещества (как правило, органич. соединения), обладающие высокой поверхностной активностью, т. е. способностью адсорбироваться на межфазных границах и сильно снижать поверхностное натяжение. Мерой поверхностной активности может служить значение производной  $ds/dc$  при  $c \rightarrow 0$ , где  $\sigma$  — поверхностное натяжение,  $c$  — объёмная концентрация ПАВ. В принципе любое вещество в определённых условиях может проявить поверхностную активность. В особый класс ПАВ выделяются вещества, имеющие высокую поверхностную активность на границах водного раствора.

Поверхностная активность обусловлена строением молекул ПАВ: они амфифильны, т. е. содержат одновременно гидрофильную (полярную) и гидрофобную (липофильную) атомные группы (см. *Гидрофильность и гидрофобность*). В качестве гидрофильных могут выступать функциональные группы спиртов (—ОН), кислот (—СООН, —SO<sub>3</sub>H, —SO<sub>3</sub>N и др.) и их солей, аминов (—NH<sub>2</sub>) и др. группы. Липофильные группы обычно представлены углеводородными или фторуглеродными радикалами.

Одна молекула ПАВ может содержать неск. групп обоих видов. Для того чтобы ПАВ собиралось преим. на границе фаз (а не внутри одной из них), гидрофильная и липофильная части молекулы должны быть энергетически сбалансированы. Соответствующая количеств. характеристика — число гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) по шкале Гриффина — Дэвиса задаётся соотношением  $ГЛБ = 7 + 0,36 W/kT$ , где  $W$  — работа переноса 1 молекулы ПАВ из полярной в неполярную фазу (обычно из воды в жидкий углеводород). Для большинства ПАВ числа ГЛБ находятся в интервале 0—40. Малые числа ГЛБ соответствуют масло-растворимым, большие — водорастворимым ПАВ. Числа ГЛБ обладают свойством аддитивности по отношению к отд. группам молекулы ПАВ. Имеются таблицы групповых чисел, по к-рым быстро рассчитывается число ГЛБ для любого соединения. Число ГЛБ определяет назначение и эффективность действия ПАВ.

Наиб. важной классификацией ПАВ является классификация по ионогенным свойствам гидрофильных групп: 1) анионные (анионоактивные) ПАВ, способные диссоциировать в полярном растворителе с образованием поверхностно-активных анионов — соли карбоновых кислот (в т. ч. мыла), алкилсульфаты, алкилсульфонаты, алкиларилсульфонаты, фторуглеродные сульфонаты и др.; 2) катионные (катионоактивные) ПАВ, способные диссоциировать с образованием поверхностно-активных катионов (производные алкаламинов и др.); 3) амфотерные (амфолитные) ПАВ, содержащие неск. полярных групп и дающие при диссоциации, в зависимости от величины рН в водном растворе поверхностно-активные анионы или катионы; 4) зwitter-ионные ПАВ, в нейтральных полярных группах к-рых противоположные заряды существенно разделены в

пространстве др. структурными элементами молекулы [напр., бетаны состава  $RN^+(CH_2C_6H_4)_n(GH_2)CH_2COO^-$ , где R — алкил с числом атомов углерода 8—12]; 5) неионные (неионогенные) ПАВ с протяжённой полярной группой — полиоксиэтиленовые эфиры алифатич. спиртов и кислот, алкилфенолов, аминов и др. соединений. Первые 3 типа часто объединяются под общим назв. ионных (ионогенных) ПАВ. Наиб. распространены анионные и неионные ПАВ. Поверхностно-активные вещества также делятся на низко- и высокомолекулярные (с периодич. расположением гидрофильных и липофильных групп в линейной полимерной цепи), масло- и водорастворимые, коллоидные (мицеллообразующие, их отличает оптимальная величина ГЛБ) и неколлоидные. Др. направление классификации — по назначению ПАВ. Различают эмульгаторы (ГЛБ 3,5 — 6 и 8—18), смачиватели (7—9), моющие агенты (детергенты, 13—15), солубилизаторы (15—18) и т. д.

Адсорбция ПАВ при малой объёмной концентрации носит мономолекулярный характер (см. *Мономолекулярный слой*) и сопровождается возникновением *поверхностного давления*. Кинетика адсорбции определяется скоростью диффузии и для нек-рых ПАВ специфич. энергетич. барьером адсорбции, связанным с молекулярным строением ПАВ. Равновесная мономолекулярная адсорбция одного ПАВ описывается уравнением Ленгмюра  $\theta = kc/(1+kc)$ , где  $\theta$  — степень заполнения монослоя,  $c$  — концентрация ПАВ в объёмной фазе,  $k$  — постоянная для данного вещества величина. На межфазной границе молекулы ПАВ располагаются так, что гидрофильная группа остаётся в фазе, состоящей из полярных молекул. При адсорбции из водных растворов большую роль играет гидрофобный эффект — стремление воды к ликвидации внутр. полостей и выталкиванию гидрофобных тел, обусловленное межмолекулярным взаимодействием и структурой воды. Благодаря гидрофобному эффекту липофильные углеводородные или фторуглеродные цепи молекул ПАВ выталкиваются из водного раствора в воздух, соседнюю жидкую фазу из неполярных молекул или прижимаются к поверхности твёрдого тела. На границе раствор — воздух цепи ориентируются при малых  $\theta$  горизонтально, при больших — вертикально.

Мицеллы ПАВ — молекулярные или ионные агрегаты размером ок. 3—100 нм, возникающие в растворах коллоидных ПАВ по достижении критич. концентрации мицеллообразования. Мицеллярные растворы ПАВ обладают специфич. свойствами. Переход к мицеллообразованию происходит в узком интервале концентраций, и его можно трактовать как фазовый переход 2-го рода. Причиной мицеллообразования в водных растворах является гидрофобный эффект, а в средах из неполярных молекул — взаимное притяжение полярных групп молекул ПАВ. При приближении концентрации ПАВ к критич. концентрации мицеллообразования происходит резкое изменение свойств раствора: электропроводности, поверхностного натяжения, коэф. рассеяния света, осмотич. давления, коэф. диффузии и т. д. Ниже определённой темп-ры (точки Крафта) образование мицелл не происходит, а при увеличении концентрации ПАВ наблюдается кристаллизация. Кривая равновесия мицеллярного раствора с твёрдой фазой на диаграмме состояния наз. границей Крафта. Её верхний предел соответствует нижней темп-ре существования жидких кристаллов, образование к-рых характерно для концентриров. растворов ПАВ. Для мицелл характерен полиморфизм: при повышении концентрации ПАВ форма мицелл переходит от сферической к цилиндрической (стержнеобразной), а затем — к пластинчатой (дискообразной).

Мицеллярные растворы могут растворять вещества, малорастворимые в данном растворителе, этот процесс наз. солубилизацией. Он состоит в проникновении молекул растворимого вещества в мицеллы. Солубилизация может происходить не только из соседней фа-